ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE
UND
VEREIN ÖSTERREICHISCHER CHEMIKER

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
E. HAYEK O. KRATKY F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. KUFFNER

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
MAY 29 '59

90. BAND, 2. HEFT
MIT 40 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 21. APRIL 1959)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1959

Mh. Chem.

Monatshefte für Chemie

1. Die Monatshefte für Chemie werden ab Band **85** (1954) gemeinsam von der Math.-Naturw. Klasse der Österr. Akademie der Wissenschaften und dem Verein Österr. Chemiker herausgegeben. Vom gleichen Zeitpunkt an wird die Ausgabe der Abt. II b der Sitz.-Ber. d. Math.-Naturw. Kl. d. Öst. Akad. d. Wiss. eingestellt, so daß die bisherige Doppelzitierung entfällt.

2. Mitglieder des Vereins Österr. Chemiker haben das Recht zu verbilligtem Bezug der Mh. Chem. Näheres ist beim Sekretariat des VÖCh, Wien I, Eschenbachgasse 9, zu erfragen.

3. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, die in der zweiten Hälfte der Monate Februar, April, Juni, August, Oktober und Dezember ausgegeben werden; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten.

4. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Inhaltsangabe (bis zu 15 Zeilen) vorangestellt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

5. Der Text soll so kurz als nur möglich gefaßt sein; Abbildungen, Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form zu schreiben. Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. **80**, 233 (1949). Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, und gute Textierung von Abbildungen und Tabellen helfen Raum sparen.

6. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Prof. Dr. *F. Kuffner*, Wien IX, Währinger Straße 38 (Tel. 32 26 25) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt; dagegen sind alle geschäftlichen Mitteilungen an den Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5, Tel. 63 96 14 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien, zu richten.

Die Herausgeber prüfen die Manuskripte und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 9).

7. Kurze Mitteilungen (bis zu 4 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 6.

8. Grundsätzlich werden nur Arbeiten aufgenommen, die nirgends vorher, weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, eine in den Mh. Chem. gedruckte Arbeit auch nachträglich nicht anderswo zu veröffentlichen. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über. Es ist ferner nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlages gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus, z. B. Abbildungen oder Tabellen, herzustellen.

9. Die Verfasser erhalten die Umzeichnungen der Abbildungen und eine Fahnenkorrektur. Die Umzeichnungen sind beschleunigt zu korrigieren; die Fahnenkorrektur ist mit den eingeklebten Ätzabzügen der Abbildungen und dem Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören: verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturen, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

10. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hiefür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

11. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausschließlich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Inhaltsverzeichnis

90. Band / 2. Heft

Physikalische, anorganische und analytische Chemie

Seite

Baaz, M. und **V. Gutmann.** Leitfähigkeitsmessungen in Phosphoroxychlorid; 2. Mitt.: Tetraalkylammoniumsalze 256

Baaz, M. und **V. Gutmann.** Leitfähigkeitsmessungen in Phosphoroxychlorid; 3. Mitt.: Triäthylamin 276

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Zur Konstitution der o-Chinondiacetate (2,2-Diacetoxy-cyclohexadienone)

(Diensynthesen und Bildung von Brenzcatechinderivaten)

Von

F. Wessely, H. Budzikiewicz und W. Metlesics

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 1. Dezember 1958)

Es wird ein strenger Konstitutionsbeweis für die bei der Bleitetraacetatoxydation von Phenolen entstehenden Nebenprodukte mit Hilfe von Diensynthesen und durch Einwirkung von Diazomethan erbracht. Sie erwiesen sich als o-Chinondiacetate.

Bei der Oxydation von Phenolen mit Bleitetraacetat konnten neben den entsprechenden Chinolacetaten in meist geringer Ausbeute Substanzen[1–5] erhalten werden, die auf Grund ihrer Analyse zwei Acetoxylgruppen enthalten mußten. Vertreter derselben Verbindungsklasse entstehen auch bei der Oxydation von in o- und p-Stellung unsubstituierten Phenolen, aus denen sich keine Chinolacetate bilden können, und von halb acetylierten Brenzcatechinen als die einzigen kristallisiert erhaltenen Reaktionsprodukte. Die UV-Spektren dieser Verbindungen sprachen für o-chinoide Struktur. Bei der katalytischen Hydrierung wurden unter Aufnahme von 1 Mol H_2Gemische der beiden möglichen Monoacetate der entsprechend substituierten Brenzcatechine erhalten, die beim Verseifen oder Acetylieren in 100proz. Ausbeute das Brenzcatechin bzw. sein Diacetat gaben.

---

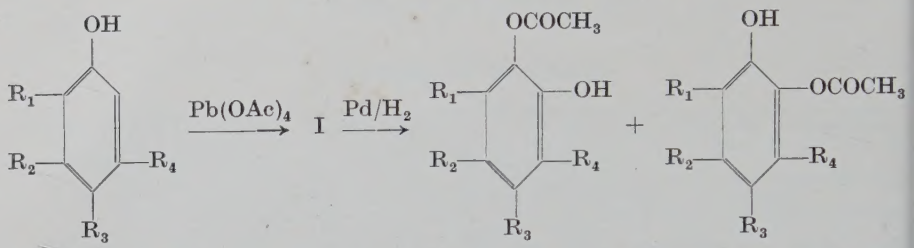
[1] *F. Wessely* und *F. Sinwel*, Mh. Chem. **81**, 1055 (1950).

[2] *F. Wessely, J. Kotlan* und *F. Sinwel*, Mh. Chem. **83**, 902 (1952).

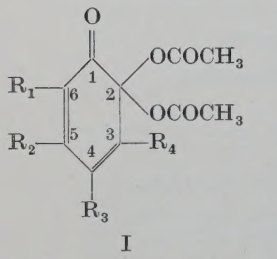
[3] *F. Wessely* und *J. Kotlan*, Mh. Chem. **84**, 291 (1953).

[4] *F. Wessely, J. Kotlan* und *W. Metlesics*, Mh. Chem. **85**, 69 (1954).

[5] *W. Metlesics, E. Schinzel, H. Vilcsek* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **88**, 1069 (1957).

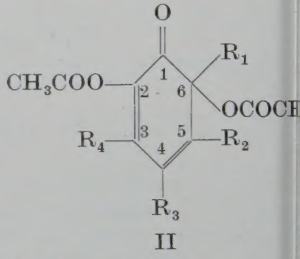


Die Umsetzungen mit *Grignard*-Reagens[6] zeigten gewisse Besonderheiten, doch konnten ebenfalls immer substituierte Brenzcatechine erhalten werden, wie es auf Grund der an o-Chinolacetaten gewonnenen Ergebnisse über *Grignard*-Reaktionen[7] zu erwarten war. Demzufolge war es sehr wahrscheinlich, daß diesen Verbindungen die Formel I von o-Chinondiacetaten (2,2-Diacetoxy-cyclohexadienonen) zukommt.



I

a) $R_1=R_2=R_4=H$, $R_3=CH_3$
b) $R_1=CH_3$, $R_2=R_3=R_4=H$
c) $R_1=R_2=CH_3$, $R_3=R_4=H$
d) $R_1=R_2=R_3=R_4=H$
e) $R_1=R_3=CH_3$, $R_2=R_4=H$



II

Für die in 6 substituierten Diacetate stand aber auch die Formel II (eines acetoxylierten Chinolacetates) zur Diskussion, denn die Hydrierungsergebnisse und das UV-Spektrum lassen eine sichere Entscheidung zwischen der Formulierung I und II nicht zu[8]. Deshalb versuchten wir auf anderen Wegen, Formel II sicher auszuschließen und zugleich die Formel I im allgemeinen für diese Verbindungsklasse zu beweisen. Wir haben *zwei verschiedene Wege* beschritten und die *Konstitution* der fraglichen Verbindungen im *Sinne der Formel I* bewiesen.

1. Nach den von Chinolacetaten her bekannten Additionsregelmäßigkeiten[9] war bei der Einwirkung von Diazomethan Addition an die der CO-Gruppe benachbarte Doppelbindung zu erwarten. Beim Erhitzen des so erhaltenen Additionsproduktes sollte dann auf Grund unserer Erfahrungen[9]

[6] *F. Wessely* und *J. Kotlan*, Mh. Chem. **84**, 124 (1953).

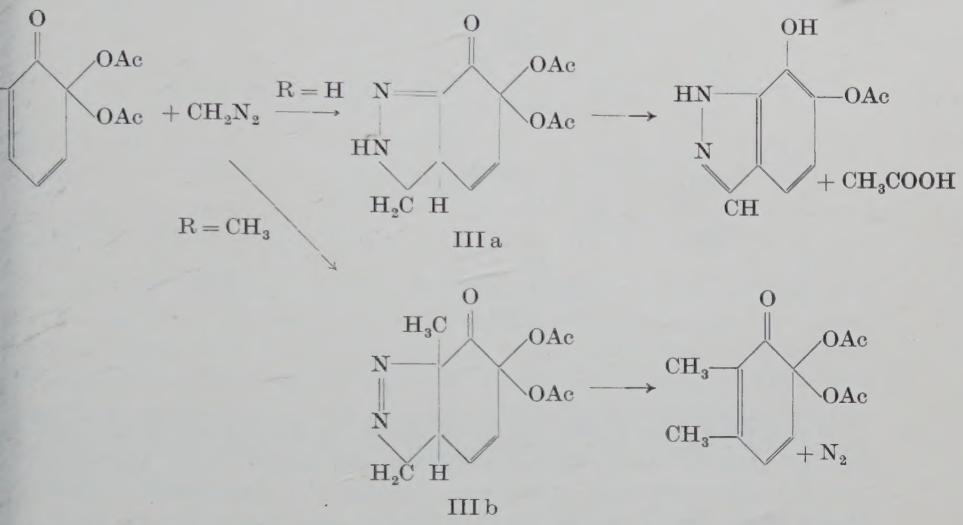
[7] *O. Polansky*, *E. Schinzel* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **87**, 24 (1956).

[8] Zur Annahme eines möglichen konstitutionellen Unterschiedes zwischen den in 6 unsubstituierten und in 6 substituierten Diacetaten waren wir gekommen, da letztere bei der Dienon-Phenol-Umlagerung ein von allen übrigen Vertretern dieser Klasse unterschiedliches Verhalten zeigen. (Wir werden darüber in Kürze berichten.)

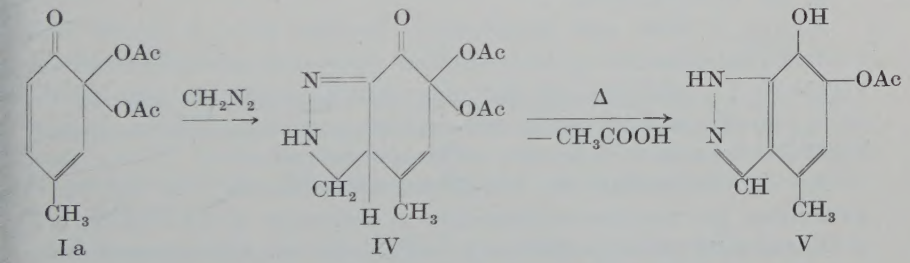
[9] *F. Wessely*, *E. Schinzel*, *G. Spiteller* und *P. Klezl*, Mh. Chem. **90**, 96 (1959).

a) bei angulär unsubstituierten Verbindungen (III a) Stabilisierung durch Aromatisierung zu einem 6-Acetoxy-7-hydroxyindazol,

b) bei angulär substituierten (III b) hingegen N_2-Abspaltung unter Rückbildung des Dienonsystems erfolgen.

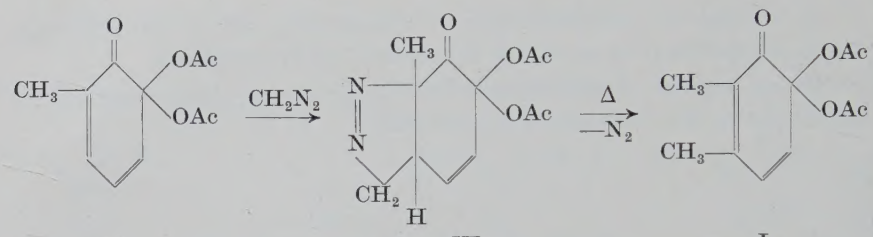


Beim 4-Methyl-o-chinondiacetat (I a) erfolgte, wie erwartet, Addition von 1 Mol Diazomethan. Die so erhaltene Verbindung IV spaltete beim Erhitzen ein Molekül Essigsäure ab und ging in eine Verbindung der Formel $C_{10}H_{10}N_2O_3$ über, der in Analogie zu den Ergebnissen bei den Chinolacetaten[9] die Strukturformel V zukommt.

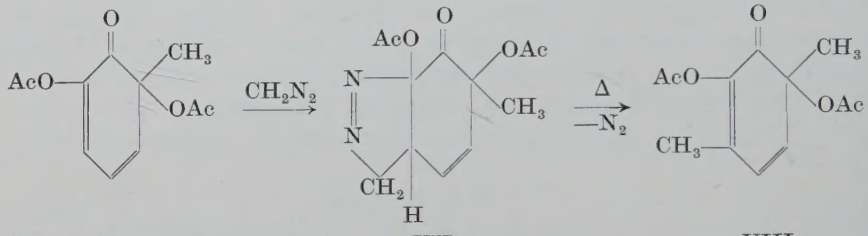


I a IV V

Beim 6-Methyl-o-chinondiacetat I b, das bei der Oxydation von o-Kresol entsteht, ist bei Gültigkeit dieser Formel als Endprodukt das 5,6-Dimethyl-o-chinondiacetat I c, das bei der Oxydation von 2,3-Dimethylphenol als Nebenprodukt erhalten wird[4], zu erwarten. Bei Formel II b hingegen wäre das 2,5-Dimethyl-6-acetoxy-o-chinolacetat VIII, das bisher unbekannt ist, zu erwarten.



Ib VI Ic



IIb VII VIII

Tatsächlich konnte das bei dieser Reaktion aus I b anfallende Endprodukt durch Schmp. und Mischschmp. mit einem durch Oxydation von 2,3-Dimethylphenol erhaltenen Diacetat I c identifiziert werden. Damit ist ein Beweis für die Struktur I b und somit gegen II b für das bei der Oxydation von o-Kresol erhaltene Diacetat und gleichzeitig eine Stütze für die Struktur I der Diacetate im allgemeinen erbracht.

2. Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Formel I war auf Grund von Diensynthesen zu erwarten, und zwar

a) mit Acetylendicarbonsäureester und

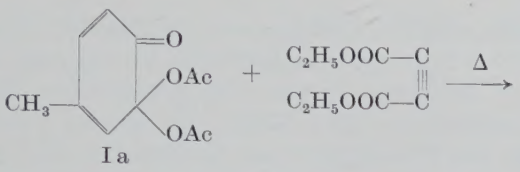
b) mit Cyclopentadien.

Ad 2 a) *K. Alder* und Mitarbeiter[10] konnten kürzlich zeigen, daß 6,6-dialkylsubstituierte Cyclohexadienone Acetylendicarbonsäureester im Verhältnis 1:1 addieren und daß diese Additionsprodukte beim alkalischen Verseifen in Phthalsäure und ein Keten zerfallen. Zu den gleichen Ergebnissen kamen wir bei den o-Chinolacetaten[11].

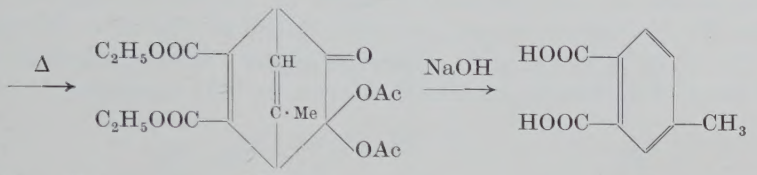
Bei der Umsetzung von 4-Methyl-o-chinondiacetat (I a) mit überschüssigem Acetylendicarbonsäureester in siedendem Xylol erhielten wir als Reaktionsprodukt ein farbloses Öl (IX), das wir mit methanol.-wäßriger Natronlauge unter Rückfluß erhitzten. Auf diese Weise konnten wir 4-Methylphthalsäure (X) erhalten, die als ihr Anhydrid durch Mischschmp. identifiziert werden konnte. Vom ursprünglichen Chinolsystem (I) sind also bei dieser Reaktion die C-Atome 3 bis 6 erhalten geblieben.

[10] *K. Alder, F. H. Flock* und *H. Lessenich*, Chem. Ber. **90**, 1709 (1957).

[11] *F. Wessely* und *H. Budzikiewicz*, Mh. Chem. **90**, 62 (1959).

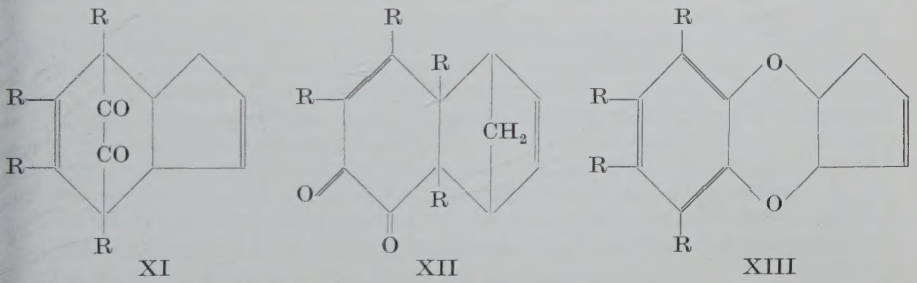


Ia



Me = CH_3 IX X

Ad 2 b) o-Chinone können mit Cyclopentadien auf drei verschiedene Arten reagieren, und zwar kann sich das Cyclopentadien an das C=C-Doppelbindungssystem des Chinons addieren, wobei das letztere α) sowohl die Funktion eines Diens als auch β) eines Philodiens übernehmen kann. Die dritte Möglichkeit γ) ist die Addition an die beiden Carbonylsauerstoffe unter Bildung eines Diäthers (Benzdioxans) und Aromatisierung des Chinonringes.



XI XII XIII

Die Reaktion nach γ unter Bildung von (XIII) konnte bisher nur an Tetrachlor- und Tetrabrom-o-benzochinon (R = Cl oder Br) neben α) (unter Bildung von XI) beobachtet werden. Selbst wenn nur ein Halogen des Tetrahalogenchinons gegen CH_3 ausgetauscht wird, erfolgt die Addition nur mehr nach Schema α)[12].

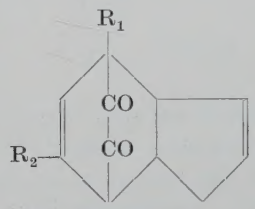
Schema α) stellt den Normalfall der Cyclopentadienaddition an substituierte o-Benzochinone dar. Für 4,5-Dimethyl- und Tetramethyl-o-benzochinon wurde die Konstitution der Additionsprodukte auf chemischem Wege als XI von *Horner* und Mitarb. sichergestellt [13, 14]. Zu dem-

[12] *L. Horner, K. Klüpfel, H. Merz* und *W. Spietschka*, Ann. Chem. **579**, 170 (1953) und frühere Arbeiten.

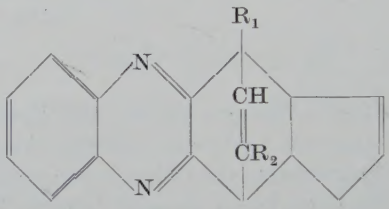
[13] *L. Horner* und *W. Spietschka*, Ann. Chem. **579**, 159 (1953).

[14] *L. Horner* und *K. Sturm*, Ann. Chem. **597**, 1 (1955).

selben Ergebnis, nämlich Addition nach Schema α), kamen wir beim 4-Methyl- und 3,5-Dimethyl-o-benzochinon, die wir nach der Vorschrift von *R. Teuber*[15] hergestellt hatten. Die 1:1-Addukte (XIV und XV) zeigten Chinoxalinbildung (XVI, XVII) (was Schema γ ausschließt), und reagierten nicht mit Phenylazid[16], was bei Reaktion nach Schema β) eintreten müßte, da das Addukt (XII) dann ein Bicycloheptenskelett enthielte. Die IR-Spektren zeigen eine starke Bande bei 1734 bzw. 1735 cm^{-1}, die für ein nicht konjugiertes α-Diketon spricht. Dieser Befund ist nur mit einem Reaktionsprodukt nach Schema α) (XI) vereinbar.



XIV, XV*



XVI, XVII

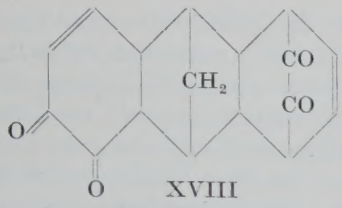
XIV, XVI: $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$
XV, XVII: $R_1 = R_2 = CH_3$

Dafür, daß o-Chinone gegenüber Cyclopentadien als Philodiene reagieren (Schema β), sind in der Literatur nur wenige Beispiele vorhanden. *L. I. Smith* und *R. L. Hac*[17] hatten dies für das Tetramethylchinon angenommen und experimentell zu stützen gesucht, doch war diese Annahme später widerlegt worden[13]. o-Benzochinon soll sowohl als Dien als auch als Philodien reagieren; darauf werden wir weiter unten noch zu sprechen kommen. Weiters geben *J. A. Barltrop* und *J. A. D. Jeffreys*[18] an, daß Addition nach Schema β) unter Bildung von XII als Nebenprodukt in geringsten Mengen bei Tetrabrom-o-benzochinon (vgl. hiezu [11]) und als Hauptprodukt bei 4-Acetimino-o-benzochinon eintritt.

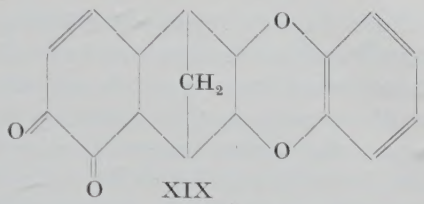
Die Angaben über das Reaktionsverhalten von o-Benzochinon mit Cyclopentadien in der Literatur sind etwas widersprechend. *L. I. Smith* und *L. R. Hac*[17] führen ohne weitere Angaben über Reaktionsprodukt und Versuchsbedingungen an, daß eine Addition 1:1 stattfindet. *J. A. Barltrop* und *J. A. D. Jeffreys*[18] hingegen fanden selbst bei großem Cyclopentadienüberschuß nur ein Additionsverhältnis 2:1 und schrieben der in sehr schlechter Ausbeute erhaltenen Verbindung die Formel XVIII oder XIX zu.

---

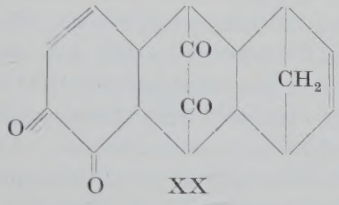
[15] *H.-J. Teuber* und *G. Staiger*, Chem. Ber. **88**, 802 (1955).
[16] *K. Alder* und *G. Stein*, Ann. Chem. **485**, 211 (1931).
[17] J. Amer. Chem. Soc. **58**, 229 (1936).
[18] J. Chem. Soc. [London] **1954**, 154.
* Wegen der Lage der Doppelbindung im Cyclopentenring s. S. 129.



XVIII



XIX



XX

Demnach sollte ein Mol Chinon als Dien und das zweite als Philodien sich an das Cyclopentadien addiert haben bzw. Addition nach Schema γ) eingetreten sein. Für diese Erscheinung fanden wir in der Literatur keine Parallele bei methylsubstituierten o-Chinonen.

Vielleicht läßt sich der Widerspruch klären, wenn man annimmt, daß unter den Versuchsbedingungen der Autoren primär Dimerisierung des Chinons und dann erst Addition des Cyclopentadiens, etwa zu XX erfolgte. Hierfür spräche, daß bei der Darstellung von o-Benzochinon nach der Vorschrift von *J. Harley-Mason* und *A. H. Laird*[19], die sich nicht prinzipiell von der von *Barltrop* und *Jeffreys* angewandten *Willstätter*schen[20] unterscheidet, sich, wie wir feststellen konnten, bereits nach 20 Min. dimeres Chinon abzuscheiden beginnt[21]. Als ähnliches Verhalten wäre auch zu werten, daß *L. Horner* und Mitarbeiter[14] beim Versuch, Diazoessigester an 4,5-Dimethyl-o-benzochinon zu addieren, eine dieser Reaktion vorausgehende Dimerisation feststellen mußten.

Diese unsere rein theoretische Formulierung des Reaktionsproduktes würde mit den Versuchsergebnissen der genannten Autoren nicht in Widerspruch stehen und keine Ausnahme von der anscheinend bei allen cyclischen Dienonsystemen — abgesehen von den oben genannten Angaben — vorhandenen Eigenschaften verlangen, nämlich, daß diese nur bei der Dimerisation, also nur ihresgleichen gegenüber, als Philodiene fungieren. Man vergleiche hiezu auch die Ergebnisse bei 6,6-Dialkylcyclohexadienonen[10] und bei o-Chinolacetaten[22, 23], die sich diesem Rahmen durchaus einfügen.

---

[19] J. Chem. Soc. [London] **1958**, 1718.

[20] *R. Willstätter* und *A. Pfannenstiel*, Chem. Ber. **37**, 4744 (1904).

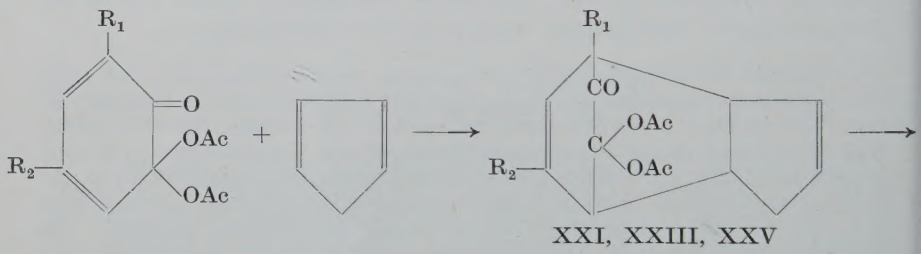
[21] Die Autoren geben an, daß Dimerisation eintritt, machen aber keine genauen Angaben über den zeitlichen Verlauf.

Eine rasche Dimerisation haben auch *L. Horner* und *W. Bürckheimer* in einer kürzlich erschienenen Arbeit über die Struktur des dimeren Benzochinons mitgeteilt. In dieser wird die Konstitution auf einem chemischen Wege exakt bewiesen (Chem. Ber. **91**, 2532 [1958]).

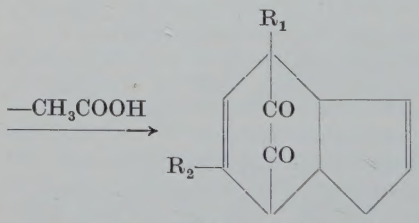
[22] *W. Metlesics*, *F. Wessely* und *H. Budzikiewicz*, Mh. Chem. **89**, 102 (1958).

[23] *W. Metlesics* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **88**, 108 (1957).

Nach dem oben gesagten sollten auch die o-Chinondiacetate Cyclopentadien nach Schema α) addieren. Bei 4stdg. Kochen des durch Bleitetraacetatoxydation von Phenol erhaltenen o-Chinondiacetates (I d) mit überschüssigem Cyclopentadien in Xylol erhielten wir ein gelbes Öl, das beim Lagern langsam spontan Essigsäure abspaltete und in eine gelbe, kristallisierte Verbindung überging, aus deren Analyse sich die Summenformel $C_{11}H_{10}O_2$ berechnen ließ. Dieser Verbindung kommt die Struktur XXII zu: Sie reagiert nicht mit Phenylazid[16] und liefert ein Chinoxalin. Das IR-Spektrum zeigt eine starke Absorption bei 1732 cm^{-1}, die gegen eine C=C-konjugierte CO-Gruppe, wohl aber für ein α-Diketon spricht; eine schwache Bande bei 1623 cm^{-1} ist einer isolierten C=C-Doppelbindung zuzuschreiben. Auf Grund dieses Ergebnisses schreiben wir dem primären Additionsprodukt, dem oben erwähnten gelben Öl, die Formel XXI zu. Bis jetzt ist es nicht gelungen, die Essigsäureabspaltung zu beschleunigen. Auch für die anderen unten angeführten Addukte gilt dasselbe.



XXI, XXIII, XXV



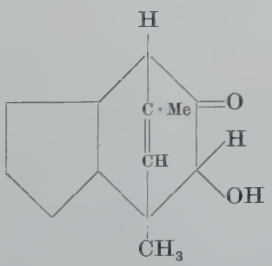
XXII, XXIV, XXVI*

XXI, XXII: $R_1 = R_2 = H$
XXIII, XXIV: $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$
XXV, XXVI: $R_1 = R_2 = CH_3$

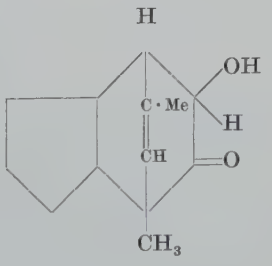
Auf die gleiche Weise haben wir ein Additionsprodukt von 4-Methyl-o-chinondiacetat (I a) und Cyclopentadien erhalten (XXIII), das ebenfalls ein gelbes Öl darstellt und langsam unter Essigsäureabspaltung zu gelben Kristallen (XXIV) erstarrt. XXIV erwies sich durch Mischschmp. und IR-Spektrum als identisch mit dem oben beschriebenen von uns dargestellten Additionsprodukt von 4-Methyl-o-benzochinon und Cyclopentadien (XIV).

* Wegen der Lage der Doppelbindung im Cyclopentenring siehe S. 129.

Analog verhielt sich das 4,6-Dimethyl-o-chinondiacetat (I e), das das Additionsprodukt XXV lieferte und langsam unter Essigsäureabspaltung in XXVI überging. Wir hatten erwartet, daß XXVI mit dem oben beschriebenen Additionsprodukt von Cyclopentadien an 3,5-Dimethyl-o-chinon XV (Schmp. 116—117°) identisch wäre, doch lag der Schmp. von XXVI trotz wiederholten Umkristallisierens bei 105—106°. Der Mischschmp. der beiden Substanzen lag, je nach dem Mischungsverhältnis, zwischen den beiden Grenzwerten; Depression zeigte sich somit keine. Animpfen der Schmelze von XXVI mit einem Kristall der höher schmelzenden Verbindung blieb ohne Erfolg. Die IR-Spektren der beiden Substanzen zeigten gleiche Carbonylfrequenzen und nur im Gebiet von 992—1013 cm^{-1} leichte Unterschiede, was auf einen geringfügigen sterischen Unterschied des Gerüstes hindeutet. Bei der katalytischen Hydrierung nahmen beide Verbindungen je zwei Mol H_2 auf, was den Ergebnissen von *Smith* und *Hac*[17] und *Horner*[13] beim Produkt der Addition von Cyclopentadien an Tetramethyl-o-benzochinon entspricht, und ergaben bei 140°/0,1 Torr im Kugelrohr destillierbare Öle. Die IR-Spektren beider Hydrierungsprodukte erwiesen sich als identisch und zeigten Frequenzen, die OH, CO und C=C zuzuordnen sind. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Befunden der genannten Autoren am Addukt von Cyclopentadien an Tetramethyl-o-benzochinon. Demnach wurde die Doppelbindung im Cyclopentenring und eine Carbonylgruppe angegriffen unter Bildung von XXVII bzw. XXVIII. Der Unterschied zwischen XXVI und XV kann also mit größter Wahrscheinlichkeit nur in der Lage der C=C-Doppelbindung im Cyclopentenring zu suchen sein (XXIX und XXX). Dies ist nicht unwahrscheinlich, da, wie *K. Alder* und Mitarbeiter mit verschieden substituierten Butadienen zeigen konnten[24], die Addition eines unsymmetrisch substituierten Philodiens durchaus von der Art der Substituenten am Diensystem abhängt.



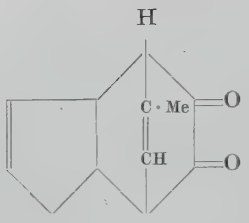
XXVII



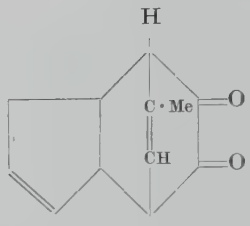
XXVIII

Me = CH_3

[24] *K. Alder, J. Haydn, K. Heimbach* und *K. Neufang*, Ann. Chem. **586**, 119 (1954) und frühere Arbeiten.



XXIX

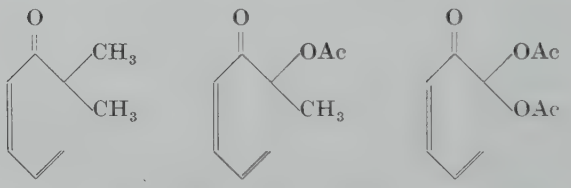


XXX

Me = CH_3

Aus dem oben Gesagten geht hervor, daß alle untersuchten Diacetate (sowohl die in 6-Stellung unsubstituierten als auch die substituierten) nach der Addition von Cyclopentadien unter Essigsäureabspaltung α-Diketone liefern, was nur bei Annahme der Formel I in bezug auf C 1 und C 2 erklärlich ist.

Faßt man also alle Versuchsergebnisse zusammen, so kann man die Formel I als gesichert für diese interessante Stoffklasse ansehen. Die Verbindungen sind somit Diacetate von o-Chinonen, die zum Unterschied von den Stammkörpern auch durch Jahre hindurch unzersetzt haltbar sind und die das Endglied der Reihe der Cyclohexadienone bilden.



Über Reaktionen dieser Körperklasse werden wir in Kürze berichten.

Experimenteller Teil

I. Einwirkung von Diazomethan auf o-Chinondiacetate

Die Darstellung der Diazomethanlösung erfolgte für alle Umsetzungen aus 1,5 g Methylnitrosoharnstoff in der üblichen Weise.

1. 4-Methyl-o-chinondiacetat (I a)

Zu der ätherischen Diazomethanlösung wurde eine Lösung von 1 g I a in 100 ml Äther tropfenweise zugesetzt und das Reaktionsgemisch eine Woche im Eiskasten stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Kristalle von IV wurden abgesaugt, mit Benzol gewaschen und aus Chloroform und Benzol umkristallisiert. Ausbeute 0,8 g, Schmp. 128° unter Gasentw.

$C_{12}H_{14}N_2O_5$. Ber. C 54,13, H 5,30, N 10,52.
Gef. C 54,27, H 5,37, N 10,26.

Hitzeeinwirkung auf IV

0,1 g IV wurde 15 Min. auf 150° erhitzt und das so erhaltene Reaktionsprodukt bei 170°/0,1 Torr sublimiert. Auf diese Weise erhielten wir 50 mg gelblichweiße Kristalle von V, die nach erneuter Sublimation bei 166 — 167° schmolzen. V löst sich in kochender 2 n HCl; die so erhaltene Lösung färbt sich auf NH_3-Zusatz blaugrün.

$C_{10}H_{10}N_2O_3$ Ber. C 58,25, H 4,89, N 13,58.
Gef. C 58,33, H 5,00, N 13,71.

2. 6-Methyl-o-chinondiacetat (Ib)

Die Umsetzung erfolgte analog zu 1. Wir erhielten dabei aus 1 g Ib 0,25 g VI, das bei 124° (u. Zers.) schmolz.

$C_{12}H_{14}N_2O_5$. Ber. C 54,13, H 5,30. Gef. C 53,62, H 5,35.

Hitzeeinwirkung auf VI

VI wurde im Wasserstrahlvak. auf 140° erhitzt und das Reaktionsprodukt bei 0,1 Torr im Kugelrohr destilliert. Nach dem Umlösen aus Methanol erhielten wir gelblichweiße Kristalle vom Schmp. 134 —136°. Der Mischschmp. mit einem durch Oxydation von 2,3-Dimethylphenol erhaltenen Präparat zeigte keine Depression.

II. Einwirkung von Acetylendicarbonsäurediäthylester auf o-Chinondiacetate

4-Methyl-o-chinondiacetat (Ia)

0,2 g Ia wurden mit 1 ml Acetylendicarbonsäureester und 2 ml Xylol 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Der überschüssige Ester und das Lösungsmittel wurden im Wasserstrahlvak. entfernt und der Rückstand bei 0,1 Torr im Kugelrohr destilliert. Das Reaktionsprodukt stellt ein farbloses viskoses Öl dar (IX).

Alkalibehandlung des Adduktes IX

IX wurde mit einem Überschuß eines Gemisches von 10proz. NaOH und Methanol (1:1) unter Stickstoff 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, das Reaktionsgemisch hierauf mit HCl bis zum Umschlag von Kongorot angesäuert und das Lösungsmittel im Vak. vollständig abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Äther extrahiert, der Äther abgedampft und die zurückbleibende 4-Methylphthalsäure zur Anhydrisierung zweimal im Vak. sublimiert. Schmp. und Misch-Schmp. 90—92°.

III. Umsetzung von o-Benzochinonen mit Cyclopentadien

Die *Chinone* wurden nach der Vorschrift von *Teuber*[15] dargestellt und ohne weitere Reinigung sofort weiterverarbeitet. Das *Cyclopentadien* wurde durch Depolymerisation des Dimeren durch Destillation über eine Raschigkolonne jeweils frisch dargestellt.

1. 4-Methyl-o-benzochinon

Das aus 1 g p-Kresol erhaltene Chinon wurde mit 2 g Cyclopentadien 4 Stdn. am Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Bereits nach kurzer Zeit nahm die ursprünglich rote Lösung eine gelborange Farbe an, die sich beim weiteren Kochen nicht mehr veränderte. Das Lösungsmittel und das über-

schüssige Cyclopentadien wurde abdestilliert und das Reaktionsprodukt bei 0,1 Torr im Kugelrohr destilliert. Nach zweimaligem Umlösen aus Äther-Petroläther erhielten wir 0,3 g gelbe Kristalle vom Schmp. 92—93° (XIV).

$C_{12}H_{12}O_2$. Ber. C 76,57, H 6,43. Gef. C 76,65, H 6,26.

Zur Darstellung des *Chinoxalins* von *XIV* wurden 63 mg in Methylenchlorid gelöst und, nachdem der Lösung geglühtes Na_2SO_4 zugesetzt worden war, 36 mg o-Phenylendiamin zugefügt. Die zum Schluß farblose Lösung engten wir nach längerem Stehen ein, lösten die ausgeschiedenen Kristalle aus wäßrigem Methanol um und erhielten so 50 mg XVI vom Schmp. 105 bis 106°.

2. 3,5-Dimethyl-o-benzochinon

Die Umsetzung erfolgte analog zu 1. Wir erhielten dabei gelbe Kristalle vom Schmp. 117—118° (XV).

$C_{13}H_{14}O_2$. Ber. C 77,20, H 6,98. Gef. C 77,63, H 7,06.

Das *Chinoxalin* von XV wurde analog XVI dargestellt. Aus wäßrigem Methanol umgelöst zeigten die farblosen Kristalle einen Schmp. von 97—99° (XVII).

$C_{19}H_{18}N_2$. Ber. N 10,21. Gef. N 10,21, 10,24.

Bei der Hydrierung von XV wurden mit 10proz. Pd-Kohle in Alkohol genau 2 Mol H_2 aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt, bei 0,1 Torr im Kugelrohr destilliert, lieferte ein gelbliches Öl (XXVII oder XXVIII).

IV. Umsetzung von o-Chinondiacetaten mit Cyclopentadien

1. o-Chinondiacetat (I d)

0,4 g I d und 0,4 g Cyclopentadien wurden 4 Stdn. in Xylol unter Rückfluß erhitzt. Nach Abtrennung des überschüssigen Cyclopentadiens und des Lösungsmittels im Wasserstrahlvak. wurde das Reaktionsprodukt bei 140°/0,1 Torr im Kugelrohr destilliert und so 0,55 g eines gelben Öles erhalten, das nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte (XXI). Nach einigen Tagen schieden sich aus dem Öl Kristalle ab, während gleichzeitig starker Geruch nach Essigsäure bemerkbar war. Die Kristalle wurden abgepreßt und aus Äther umgelöst (XXII). Schmp. 141°.

$C_{11}H_{10}O_2$. Ber. C 75,84, H 5,79. Gef. C 76,20, H 5,71.

Zur Darstellung des *Chinoxalins* von XXI wurde dieses in Chloroform mit der äquivalenten Menge o-Phenylendiamin umgesetzt und so weiße Kristalle erhalten, die nach Umlösen aus wäßr. Methanol bei 158° schmolzen.

2. 4-Methyl-o-chinondiacetat (I a)

Die Umsetzung erfolgte analog 1. Aus dem primär erhaltenen gelben Öl scheiden sich beim Lagern gelbe Kristalle aus, deren Schmp. nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther bei 86—87° lag (XXIV). Der Misch-Schmp. mit XIV lag bei 89—91°. Die IR-Spektren von XIV und XXIV erwiesen sich als identisch.

3. 2,4-Dimethyl-o-chinondiacetat (I c)

Die Umsetzung erfolgte analog 1. Das primär erhaltene Öl schied beim Lagern gelbe Kristalle aus, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther bei 105—106° schmolzen (XXVI).

Die Hydrierung von XXVI erfolgte wie unter III/2 angegeben. Das so erhaltene gelbliche Öl zeigte das gleiche IR-Spektrum wie das Hydrierungsprodukt von XV.

Die Analysen wurden von Herrn Doz. Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

Die IR-Spektren wurden von Herrn Dr. *J. Derkosch* und Herrn *W. Kaltenegger* auf einem IR-Spektrophotometer (Perkin-Elmer, Modell 21) aufgenommen und von Herrn Dr. *J. Derkosch* interpretiert.

Den genannten Herren möchten wir an dieser Stelle danken.

Der Gesellschaft für Teerverwertung Duisburg-Meiderich und ihrer Wiener Vertretung danken wir für die Überlassung von Dicyclopentadien.

Zur Kenntnis der Alkalititanate

Von

O. Schmitz-DuMont und H. Reckhard

Aus der anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Bonn

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Dezember 1958)

Es werden die Systeme Alkalidititanat/Titandioxyd ($M_2Ti_2O_5$/TiO_2, M = K, Rb, Cs) mit Hilfe der thermischen Analyse und röntgenographisch untersucht. Im System mit $K_2Ti_2O_5$ existieren die inkongruent schmelzenden Verbindungen $K_2Ti_3O_7$ und $K_2Ti_5O_{11}$. In den Systemen $Rb_2Ti_2O_5/TiO_2$ und $Cs_2Ti_2O_5/TiO_2$ existiert jeweils eine kongruent schmelzende Verbindung des Typus $M_2Ti_4O_9$. Kaliumdititanat kristallisiert monoklin, wahrscheinliche Raumgruppe C_s^3—Cm. Cäsiumdititanat existiert in zwei enantiotropen Modifikationen. Die Tieftemperaturmodifikation kristallisiert monoklin, die Hochtemperaturmodifikation tetragonal. Die Dititanate des K, Rb und Cs werden durch Wasser hydrolytisch unter Bildung von Anatas zersetzt. Während Kaliumdititanat beim Kochen mit Eisessig ebenfalls Anatas bildet, erhält man bei der Behandlung mit siedender Salzsäure Rutil als unlöslichen Rückstand.

Im Zusammenhang mit einer Arbeit über die Systeme Alkalidititanat/Alkalifluorid[1] befaßten wir uns auch mit der Frage, welche Alkalititanate überhaupt existieren. In Tabelle 1 sind die in der Literatur bereits beschriebenen Alkalititanate aufgeführt.

Von Metatitanaten ist nur die Li- und Na-Verbindung mit Sicherheit bekannt. Nach unseren bereits veröffentlichten Befunden[2] ist es *nicht* möglich, durch Schmelzen von K_2CO_3 mit TiO_2 reines K_2TiO_3 zu gewinnen, da bei der zur Vertreibung des CO_2 notwendigen Temperatur auch K_2O

[1] *O. Schmitz-DuMont* und *A. H. Schulz*, Mh. Chem. **83**, 638 (1952).

[2] *O. Schmitz-DuMont* und *A. H. Schulz*, Mh. Chem. **83**, 646 (1952); vgl. dagegen *U. Nisioka*, Sci. Rep. Tohoku Imper. Univ.(1) **23**, 259 (1934).

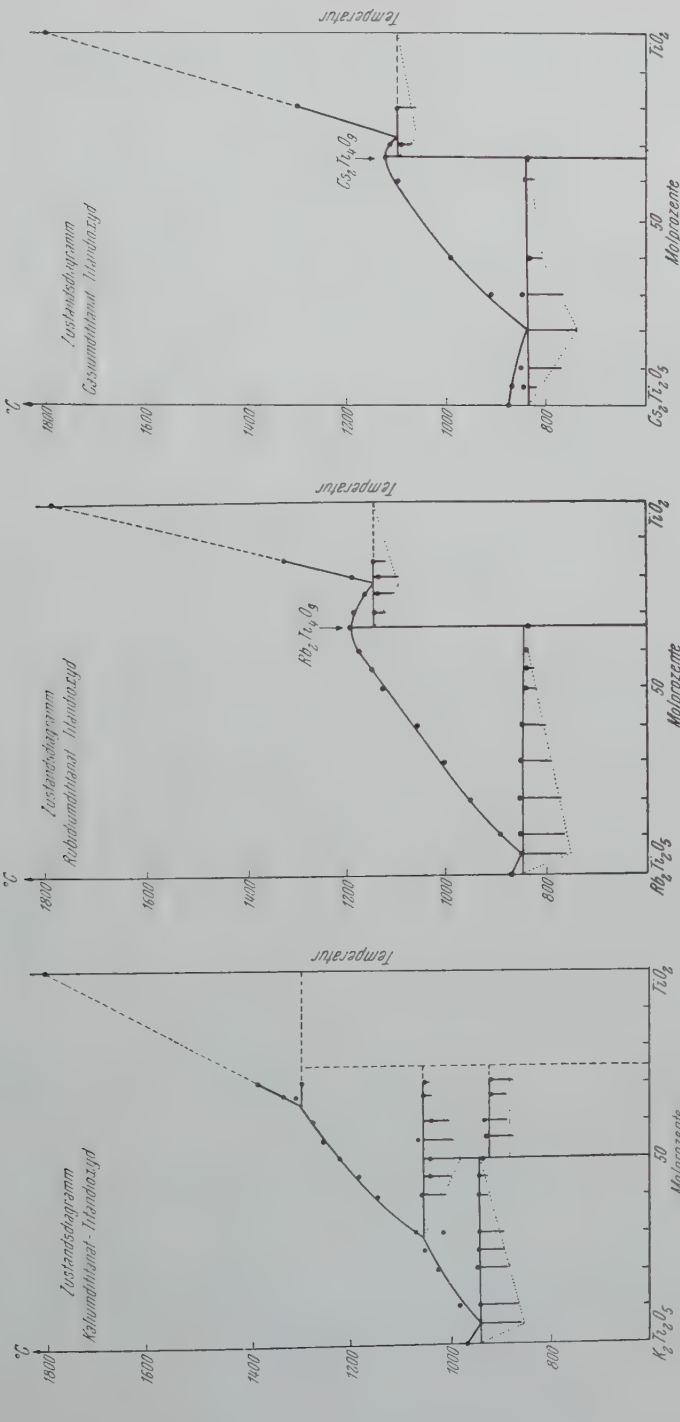


Abb. 1.

Abb. 2.

Abb. 3

aus der Schmelze verdampft und beim Erstarren stets ein geringfügiger Zerfall in Dititanat und K_2O erfolgt: $2\ K_2TiO_3 \rightleftharpoons K_2Ti_2O_5 + K_2O$. Während von allen Alkalimetallen Dititanate existieren, war in der Reihe der Trititanate bisher nur das Na-Salz bekannt.

Tabelle 1. Literaturangaben über Alkalititanate

Metatitanate	Li_2TiO_3 [3,4]	Na_2TiO_3 [5]	K_2TiO_3*		
Dititanate	$Li_2Ti_2O_5$ [3,4]	$Na_2Ti_2O_5$ [5]	$K_2Ti_2O_5$ [6,7]	$Rb_2Ti_2O_5$ [6]	$Cs_2Ti_2O_5$ [6]
Trititanate		$Na_2Ti_3O_7$ [5]			

* K_2TiO_3 ist aus der Schmelze nicht rein zu erhalten [3, 7].

Uns interessierte vor allem die Frage, ob in den Systemen $M_2Ti_2O_5/TiO_2$ (M = K, Rb, Cs), *höhere* Titanate existieren. Dementsprechend wurden mittels thermischer Analyse die betreffenden Systeme untersucht.

Aus den Zustandsdiagrammen (Abb. 1, 2, 3) geht hervor, daß nur im System $K_2Ti_2O_5/TiO_2$ ein Trititanat existiert, das *inkongruent* schmilzt. In den anderen Systemen kommen die kongruent schmelzenden Tetratitanate $M_2Ti_4O_9$ (M = Rb, Cs) vor. Dieser Typus fehlt im System $K_2Ti_2O_5/TiO_2$. Es ist aber wahrscheinlich, daß das Pentatitanat $K_2Ti_5O_{11}$ existiert.

Aus den Erstarrungsdiagrammen ergibt sich durch Extrapolation des auf der TiO_2-reichen Seite befindlichen letzten ansteigenden Astes ein Erstarrungspunkt von 1800° C für TiO_2, der mit dem von *E. Junker*[8] gefundenen Wert übereinstimmt. Im übrigen werden in der Literatur für TiO_2 die Schmelzpunkte 1855° C[9], 1850° C[10] und 1847° C[11] angegeben.

In Tabelle 2 sind alle nunmehr bekannten Alkalititanate zusammengestellt. Die Tatsache, daß in den Systemen $Rb_2Ti_2O_5/TiO_2$ und $Cs_2Ti_2O_5/TiO_2$ die Trititanate fehlen, ist natürlich kein Beweis dafür, daß die freie Enthalpie ΔG der Reaktion $M_2Ti_2O_5 + TiO_2 \longrightarrow M_2Ti_3O_7$ hier positiv ist. Ebenso kann aus der Nichtexistenz von $K_2Ti_4O_9$ nicht geschlossen

[3] *F. F. Barblan*, Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. **23**, 295 (1943).

[4] *E. Kordes*, Fortschr. Mineralog. **18**, 27 (1934).

[5] *E. W. Washburn* und *E. N. Bunting*, Bur. Standards J. Res. **12**, 239 (1934); *B. F. Naylor*, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 2120 (1945); *C. H. Shomate*, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 1634 (1946); *F. F. Barblan*[3]; vgl. dagegen *P. J. Holmquist*, Bull. geolog. Inst. Univ. Uppsala **3**, 181 (1896/97); *J. D'Ans* und *J. Löffler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1446 (1930).

[6] *O. Schmitz-DuMont* und *A. H. Schulz*, Mh. Chem. **83**, 648 (1952).

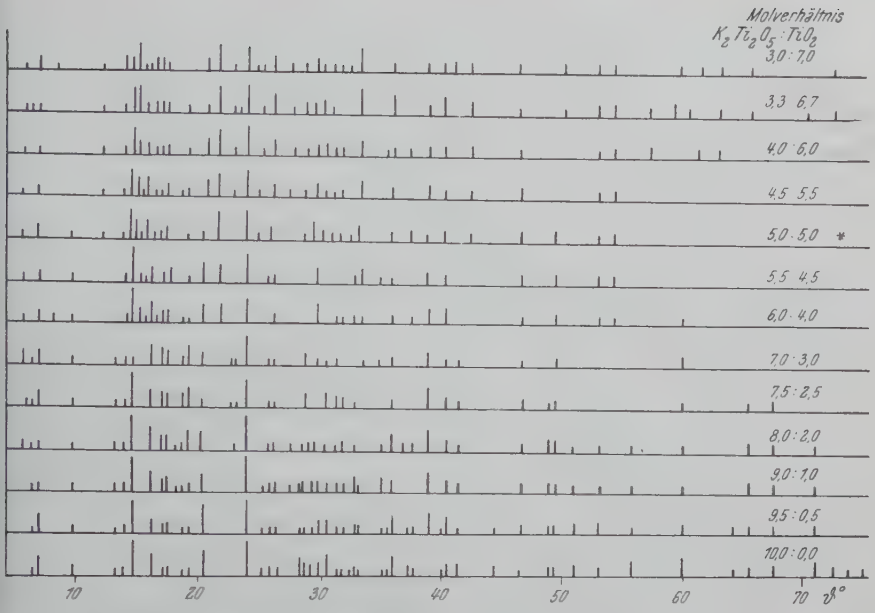
[7] *Gmelins* Handbuch anorg. Chem., 8. Aufl.: Titan, S. 394/95 (1951).

[8] *E. Junker*, Z. anorg. allgem. Chem. **228**, 79 (1936).

[9] *H. v. Wartenberg*, *H. J. Reusch* und *E. Saran*, Z. anorg. allgem. Chem. **230**, 257 (1937).

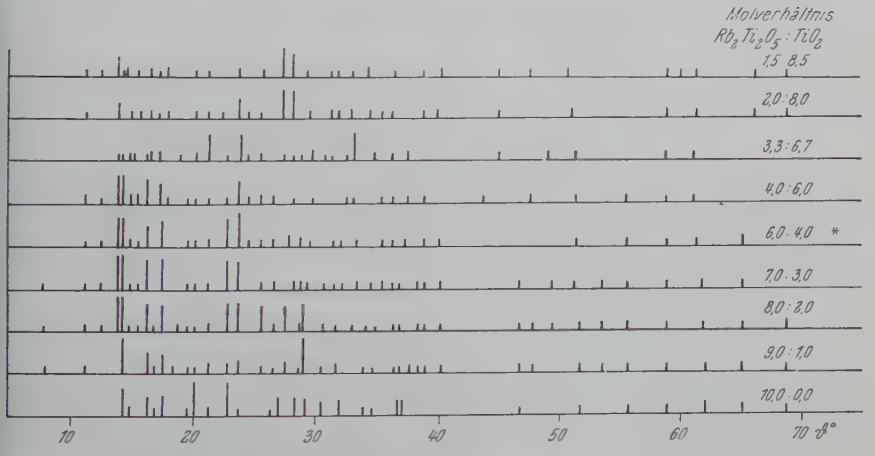
[10] *H. v. Wartenberg* und *W. Gurr*, Z. anorg. allgem. Chem. **196**, 374 (1931).

[11] *F. Trombe*, *M. Foëx* und *Ch. H. la Blanchetais*, C. r. acad. sci. Paris **223**, 317 (1946).



* entspricht der Zusammensetzung $K_2Ti_3O_7$

Abb. 4. Debyeogramme des Systems $K_2Ti_2O_5/TiO_2$.



* entspricht der Zusammensetzung $Rb_2Ti_4O_9$

Abb. 5. Debyeogramme des Systems $Rb_2Ti_2O_5/TiO_2$.

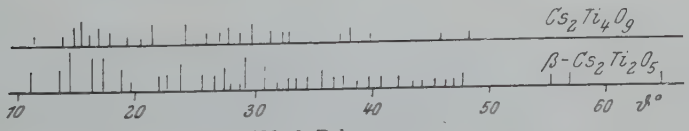


Abb. 6. Debyeogramme

werden, daß für die Reaktion $K_2Ti_3O_7 + TiO_2 \rightarrow K_2Ti_4O_9$ ΔG ein positives Vorzeichen besitzt. Man kann nur sagen, daß die thermodynamischen Potentiale von $K_2Ti_4O_9$, $Rb_2Ti_3O_7$ und $Cs_2Ti_3O_7$ höher liegen als die der äquimolekularen Gemische der angrenzenden Phasen $K_2Ti_3O_7/K_2Ti_5O_{11}$, bzw. $Rb_2Ti_2O_5/Rb_2Ti_4O_9$ und $Cs_2Ti_2O_5/Cs_2Ti_4O_9$. Über

Tabelle 2. Alkalititanate

Metatitanate	Li_2TiO_3	Na_2TiO_3	K_2TiO_3**		
Dititanate	$Li_2Ti_2O_5$	$Na_2Ti_2O_5$	$Na_2Ti_2O_5$	$Rb_2Ti_2O_5$	$Cs_2Ti_2O_5$
Trititanate		$Na_2Ti_3O_7$*	$K_2Ti_3O_7$*		
Tetratitanate				$Rb_2Ti_4O_9$	$Cs_2Ti_4O_9$
Pentatitanate			$K_2Ti_5O_{11}$*		

* inkongruent schmelzend.
** zerfällt beim Erstarren der Schmelze zum Teil in $K_2Ti_2O_5$ und K_2O. Die neu aufgefundenen Verbindungen sind unterstrichen.

den Gang der freien Bildungsenthalpie der Verbindungen $M_2Ti_3O_7$ und $M_2Ti_4O_9$ von der Na- bis zur Cs-Verbindung können keine Aussagen gemacht werden.

Die Debyeogramme Abb. 4—6 stehen mit den durch thermische Analyse erhaltenen Ergebnissen in Einklang. Insbesondere weisen die dem System $K_2Ti_2O_5/TiO_2$ entsprechenden Röntgenogramme Abb. 4 darauf hin, daß außer dem Trititanat $K_2Ti_3O_7$ noch ein *höheres* Titanat, wahrscheinlich das Pentatitanat, existiert.

Darstellung und einige physikalische und chemische Eigenschaften der Alkalidititanate

Die Alkalidititanate (K, Rb und Cs) können vorteilhafter statt aus den hygroskopischen Carbonaten aus den entsprechenden Nitraten durch Schmelzen mit TiO_2 hergestellt werden. Zu beachten ist, daß beim

Tabelle 3.

Dauer des Aufheizens bis zum Schmelzen Min.	Dauer des Schmelzens Min.	Nach dem Abkühlen: % TiO_2 gefunden
7	3	63,00
7	13	63,76
75	45	64,92
	$K_2Ti_2O_5$ berechnet TiO_2 62,92	

Schmelzen der Dititanate allmählich Alkalioxyd in zunehmendem Maße in der Reihenfolge K-, Rb-, Cs-Salz verdampft, wodurch eine Anreicherung an TiO_2 in der Schmelze erfolgt. Aus Tabelle 3 sind die beim Schmelzen von $K_2Ti_2O_5$ von uns beobachteten Anreicherungen an TiO_2 zu ersehen.

Mit zunehmender Schmelzdauer wird man also $K_2Ti_2O_5$ + Eutektikum, eventuell reines Eutektikum bzw. $K_2Ti_3O_7$ + Eutektikum erhalten (vgl. das Zustandsdiagramm Abb. 1).

Kaliumdititanat wurde kristallographisch und röntgenographisch untersucht, worüber an anderer Stelle berichtet wird[12]. Es sei hier nur erwähnt, daß $K_2Ti_2O_5$ nicht rhombisch (*Barblan*[3]), sondern monoklin ($a = 11{,}38\ kX$, $b = 3{,}85\ kX$, $c = 13{,}16\ kX$, $\beta = 99°$, wahrscheinliche Raumgruppe C^3—Cm) kristallisiert. Die Röntgendichte beträgt 2,949 g/cm³, experimentell wurde nach der Methode von *P. Ehrlich*[13] bei 25° C gefunden: 2,923 g/cm³ (die von *Barblan*[3] angegebene Dichte ist offenbar zu hoch).

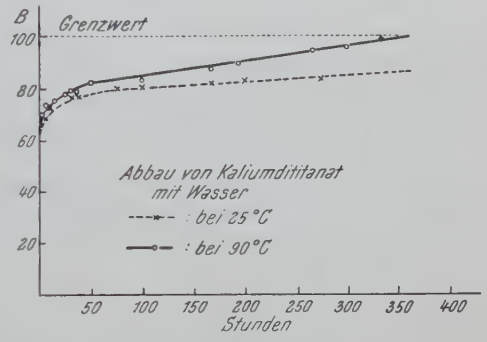


Abb. 7.

Die Beobachtung, daß Cäsiumdititanat beim Abkühlen der erstarrten Schmelze eine enantiotrope Umwandlung erfährt[14], konnte bestätigt werden. Die Tieftemperaturmodifikation (β) kristallisiert *monoklin*, wie bereits von *A. H. Schulz*[15] festgestellt wurde. Die durch Abschrecken erhaltene

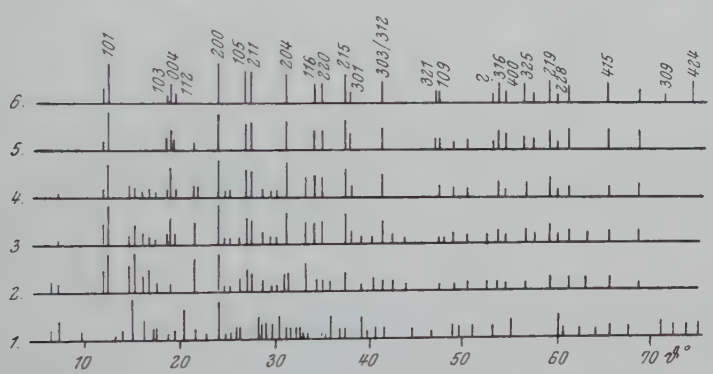


Abb. 8. Röntgenographische Verfolgung der Auslaugung von $K_2Ti_2O_5$ mit Wasser

Hochtemperaturmodifikation (α) lieferte ein Debyeogramm (Abb. 7), das sich *tetragonal* indizieren ließ ($c/a = 1{,}28$, $a_0 = 6{,}92\ kX$, $c_0 = 8{,}86\ kX$).

[12] Diese Untersuchung wurde unter Leitung von Herrn Prof. Dr. *A. Neuhaus* im Mineralog. Inst. d. Univ. Bonn ausgeführt.

[13] *P. Ehrlich*, Z. anorg. allg. Chem. **259**, 6 (1949).

[14] *O. Schmitz-DuMont* und *A. H. Schulz*, Mh. Chem. **83**, 648 (1952).

[15] *A. H. Schulz*, Diss. Bonn. (1947).

Die Alkalidititanate (K, Rb und Cs) werden sowohl durch Wasser als auch durch Einwirkung von Säuren unter Auslaugen des Alkalioxyds hydrolytisch zersetzt. Die Behandlung mit Wasser führt schließlich zu reinem Anatas. Der Prozeß des Auslaugens von $K_2Ti_2O_5$ mit Wasser bei 25° C und 90° C ist aus Abb. 7 zu ersehen. Bei 90° C sind nach 350 Stdn. praktisch 100% des K_2O, bei 25° C jedoch nur etwa 85% ausgelaugt. Der Vorgang wurde röntgenographisch verfolgt (Abb. 8). Während ein Rückstand mit 0,58% K_2O noch deutliche Linien des $K_2Ti_2O_5$ zeigt (Abb. 8: 4 bzw. 1), sind bei einem Rückstand von 0,1% K_2O (5) fast nur noch die Reflexe des Anatas (6) zu erkennen. Im Debyeogramm des Rückstandes mit 0,98% K_2O (2) sind bereits die starken Reflexe des Anatas zu finden. Das Gleiche gilt für das Röntgenogramm eines Rückstandes mit 0,84% K_2O (3).

Das durch Kochen mit *Eisessig* (60 Stdn.) erhaltene Reaktionsprodukt (99,90% TiO_2) ergab das Röntgenogramm des *Anatas*, Abb. 8 (5). Mit siedender *Salzsäure* (20,2% HCl) wurde dagegen *Rutil* als unlöslicher Rückstand erhalten, Abb. 9.

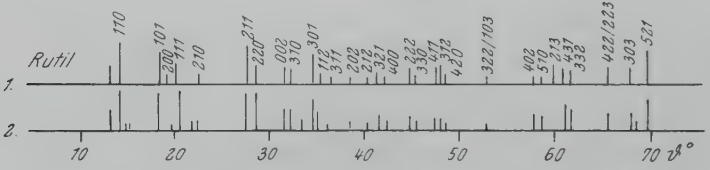


Abb. 9. Debyeogramme des Rutils (1) und des durch Behandeln von $K_2Ti_2O_5$ mit HCl erhaltenen Rückstandes (2)

Der hydrolytische Abbau des $Rb_2Ti_2O_5$ mit Wasser erfolgt schneller als beim $K_2Ti_2O_5$, denn nach 350 Stdn. (22° C) waren bereits 91,4% des gesamten Rb_2O ausgelaugt. In der gleichen Zeit (22° C) gingen beim $Cs_2Ti_2O_5$ sogar 95% des gesamten Cs_2O in Lösung.

Experimenteller Teil

Erstarrungsdiagramme

Um Verdampfungsverluste an M_2O möglichst zu vermeiden, wurde ein Tammannofen wegen seiner großen Aufheizgeschwindigkeit verwendet und zur Ausschaltung von CO_2 in strömendem Argon (mit KOH und P_2O_5 getrocknet) gearbeitet.

Die Substanzen wurden unter Feuchtigkeitsausschluß gepulvert und vermischt. Die Schmelzen neigen durchweg zur Unterkühlung (bis zu 80° C), so daß ein ständiges Animpfen notwendig war. Für die Untersuchung des Systems $K_2Ti_2O_5/TiO_2$ wurden 6—7 g, für die Systeme mit $Rb_2Ti_2O_5$ und $Cs_2Ti_2O_5$ 3—5 g bzw. 1—2 g des betreffenden Ausgangsgemisches ver-

wendet. Beim Aufnehmen der Abkühlungskurven wurde der Heizstrom nicht vollständig abgestellt, um so für jeden Versuch günstige Abkühlungsbedingungen zu erzielen.

Thermische Daten

Verbindung	$K_2Ti_3O_7$	$K_2Ti_5O_{11}$	$Rb_2Ti_4O_9$	$Cs_2Ti_4O_9$
Erstarrungspunkt °C			1183	1115
(inkongruent schmelzend) Zersetzungspunkt °C	1050	1300		

Eutekt. Temperaturen und Zusammensetzungen

$K_2Ti_2O_5/K_2Ti_3O_7$ 947 °C, 5 Mol % TiO_2	$Rb_2Ti_2O_5/Rb_2Ti_4O_9$ 850 °C, 5 Mol % TiO_2	$Cs_2Ti_2O_5/Cs_2Ti_4O_9$ 844 °C, 20 Mol % TiO_2
	$Rb_2Ti_4O_9/TiO_2$ 1146 °C, 79 Mol % TiO_2	$Cs_2Ti_4O_9/TiO_2$ 1080 °C, 70 Mol % TiO_2

Die Mengenangaben für TiO_2 beziehen sich auf die zum $M_2Ti_2O_5$ zugesetzte Menge TiO_2 (Mol%).

Auslaugungen

1. *Mit Wasser.* Das nach bestimmten Zeiten in Lösung gegangene M_2O wurde im Reaktionsgefäß selbst (Erlenmeyerkolben oder Becherglas) mit 0,1 n-HCl titriert (Methylrot als Indikator). Die verwendeten Dititanate wurden vorher unter Feuchtigkeitsausschluß (N_2-Strom) gut gepulvert. Die Versuche mit $K_2Ti_2O_5$ (90° C) wurden in einem Becherglas (magnetische Innenrührung) unter Ergänzung des verdampfenden Wassers ausgeführt.

2. *Mit Eisessig und Salzsäure.* Extraktion mittels eines Soxhletapparates. Analyse und röntgenographische Untersuchung des Extraktionsrückstandes.

$K_2Ti_2O_5$	% TiO_2 im Rückstand gefunden
Versuch mit Eisessig	99,90
Versuch mit Salzsäure	99,95

Debyeogramme

Cu K_α-Strahlung (Ni-Filter), 40 kV, 20 mA.

Asymmetrische Aufnahmen, Kamera-Radius: 57,3 mm und 28,6 mm. Abdecken der Filme mit 10 µ Al-Folie.

Dichte

Die Dichte wurde pyknometrisch im Hochvakuum mit absolutem Petroleum (über Na-Draht) als Sperrflüssigkeit nach der Mikromethode von *P. Ehrlich*[13] bestimmt.

Analytisches

Titan wurde aus schwach saurer Lösung mit Cupferron gefällt, der Niederschlag zum TiO_2 verglüht und als solches gewogen.

Die Alkalimetalle wurden mit Kalignost (Natriumtetraphenylborat) bestimmt[16].

Die reinen Dititanate wurden in heißer konz. Schwefelsäure gelöst, die Abbauprodukte durch Natriumbisulfat-Schmelze aufgeschlossen.

Wir danken dem Wirtschaftsministerium des Landes Nordrhein-Westfalen und der Titangesellschaft m. b. H. Leverkusen für die gewährte finanzielle Unterstützung.

[16] *W. Rüdorff* und *H. Zannier*, Z. analyt. Chem. **140**, 241 (1953).

Über einen direkten Reversibilitätstest in der Polarographie

Von

G. Schöber

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Eingegangen am 31. Januar 1959)

Es wird ein neuartiger Reversibilitätstest hergeleitet, der *ohne* Messung des Ohmschen Widerstandes der Versuchsanordnung eine direkte Überprüfung des Abscheidungsvorganges gestattet.

Besonders bei hochohmigen Elektrolysenanordnungen, z. B. bei der Polarographie in nichtwäßrigen Lösungen[1], ist eine R_i-Korrektur unerläßlich.

Wie kürzlich mitgeteilt wurde[2], kann diese R_i-Korrektur aus einer einzigen polarographischen Welle ohne direkte Widerstandsmessung ermittelt werden. Im folgenden wird gezeigt, daß die Art der Abscheidung ohne R_i-Korrektur direkt festgestellt werden kann:

Allgemein gilt[2]:

$$R = \frac{1}{0{,}09}\left(\frac{d\,E}{d\,i}\right)_{E=E_{1/2}} - \frac{2\,T_s}{0{,}09\ln 3}\frac{1}{i_D}^{3} \qquad \text{(I)}$$

Ferner gilt für die unkorrigierte *Tomeš*-Zahl[2, 4] bei reversiblen Vorgängen am Quecksilbertropfen:

$$T_s = R\,\frac{i_D}{2} - \frac{0{,}056}{n} \qquad \text{(II)}$$

Gleichung (I), in Gleichung (II) eingesetzt, ergibt:

$$T_s - \frac{i_D}{0{,}18}\left(\frac{d\,E}{d\,i}\right)_{E=E_{1/2}} + \frac{T_s}{0{,}09\ln 3} = \frac{-0{,}056}{n}$$

---

[1] *V. Gutmann* und *G. Schöber*, Angew. Chem. **70**, 89 (1958).

[2] *G. Schöber*, Mh. Chem. **89**, 671 (1958).

[3] In der in einer früheren Veröffentlichung[2] abgeleiteten Gleichung ist durch Vorzeichenumkehr die Konstante 1,91 enthalten.

[4] *J. Tomeš*, Coll. Czech. Chem. Communic. **9**, 12, 81, 150 (1937).

$$T_s\left(1+\frac{1}{0{,}09\ln 3}\right)-\frac{i_D}{0{,}18}\left(\frac{d\,E}{d\,i}\right)_{E=E_{1/2}}=\frac{-0{,}056}{n}$$

Umgeformt ergibt sich:

$$T_s=\frac{i_D}{1{,}99}\left(\frac{d\,E}{d\,i}\right)_{E=E_{1/2}}-\frac{0{,}005}{n}$$

Diese Gleichung kann als direkter Reversibilitätstest dienen. T_s ist dabei die scheinbare *Tomeš*-Zahl, welche aus jedem Polarogramm durch Differenzbildung des Dreiviertel- und Einviertelwellenpotentials ohne R_i-Korrektur erhalten werden kann, i_D ist der Diffusionsstrom, $\left(\frac{d\,E}{d\,i}\right)_{E=E_{1/2}}$ der Reziprokwert des Anstieges im Punkte des Halbwellenpotentials und n die Anzahl der übergehenden Elektronen.

Ein weiterer Vorteil obenhergeleiteter Gleichung dürfte dadurch gegeben sein, daß die von der Temperatur abhängige Konstante 0,005 nur äußerst wenig die Werte beeinflußt, wodurch die gewonnene Endgleichung innerhalb eines größeren Temperaturbereiches angewendet werden kann. Eine Überprüfung der erhaltenen Ergebnisse in bezug auf praktische Vorteile und Genauigkeit wird zur Zeit durchgeführt.

Über die basischen Inhaltsstoffe der Aristolochia clematitis L.*

Von

M. Pailer und G. Pruckmayr

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 31. Januar 1959)

Als Hauptbase ließ sich in Wurzeln und Rhizomen von Aristolochia clematitis L. eine Verbindung mit Aporphinstruktur feststellen, die als Magnoflorin identifiziert werden konnte. Das gemeinsame Vorkommen dieser Base mit den Aristolochiasäuren ist aus biogenetischen Gründen bemerkenswert.

Vor einiger Zeit haben wir über die Isolierung, Reindarstellung und Konstitutionsermittlung zweier saurer Inhaltsstoffe aus Aristolochia clematitis L. berichtet[1]. Es handelte sich hiebei um die Aristolochiasäure-I (Ia) und die Aristolochiasäure-II (Ib), Methoxy- und Methylendioxygruppen tragende Phenanthrencarbonsäuren, die vor allem wegen ihrer Nitrogruppe am C_{10} besonders interessant sind. Neben den sauren Bestandteilen haben wir nun auch die in weit geringerer Menge in den Wurzeln und Rhizomen dieser Droge vorkommenden Basen isoliert und untersucht. Dabei konnten wir als Hauptalkaloid eine quartäre Verbindung der Formel $C_{20}H_{25}O_5N$ mit Aporphinstruktur abtrennen, die sich eindeutig als Magnoflorin (II) identifizieren ließ. Magnoflorin ist das quartäre Methylhydroxyd des Corytuberins, aus welchem es sich auch in üblicher Weise leicht herstellen läßt[2]. Es wurde erstmalig im Jahre 1954 von *T. Nakano*[3] aus den Rhizomen von Magnolia grandiflora isoliert und seine Konstitution aufgeklärt[4]. Seither wurde die Base von dem japanischen Autor noch in verschiedenen Pflanzen festgestellt, so in Cocculus

* Herrn Prof. Dr. *L. Fuchs* zum 60. Geburtstag gewidmet.

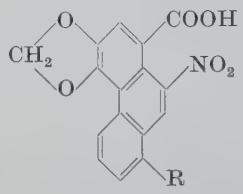
[1] *M. Pailer, L. Belohlav* und *E. Simonitsch*, Mh. Chem. **87**, 249 (1956); *M. Pailer* und *A. Schleppnik*, Mh. Chem. **88**, 367 (1957), **89**, 175 (1958).

[2] *M. Tomita* und *J. Kikkawa*, J. Pharm. Soc. Jap. **76**, 195 (1956).

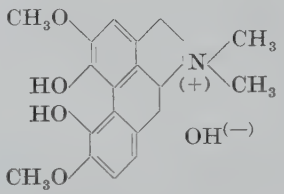
[3] *T. Nakano*, Pharm. Bull. (Japan) **2**, 236 (1954).

[4] *T. Nakano*, Pharm. Bull. (Japan) **2**, 329 (1954).

trilobus DC.[5], Magnolia denudata Desr.[6], Magnolia parviflora Sieb. et Zucc.[7], Magnolia Kobus DC. var. borealis Koidz. und Cocculus laurifolius DC.[8]. *M. Tomita* und Mitarbeiter isolierten das Alkaloid weiters aus Coptis japonica Mak.[9], Cyclea insularis[10] und Sinomenium acutum Zehd. und Wils.[11]. Besonders zu erwähnen ist aber, daß kürzlich *Tomita* das Magnoflorin auch aus Aristolochia kämpferi Willd. und Aristolochia debilis Sieb. et Zucc.[12] erhalten konnte.



Ia: R = OCH_3 Ib: R = H



II

Das Vorkommen dieser Base mit Aporphingerüst in verschiedenen Aristolochiaarten neben den Aristolochiasäuren ist sehr interessant und deutet darauf hin, daß zwischen diesen Verbindungen wahrscheinlich eine genetische Beziehung besteht. Welcherart diese ist, kann wohl derzeit noch in keiner Weise gesagt werden. Es ist aber jedenfalls auffällig, daß beide Verbindungstypen Phenanthrenderivate mit dem Stickstoff am C_{10} sind.

Die japanischen Autoren isolierten das Magnoflorin im allgemeinen so, daß sie die methanolischen Extrakte der Drogen eindampften, den Rückstand mit $CHCl_3$ behandelten und nun den im $CHCl_3$ unlöslichen Rückstand mit verdünntem Ammoniak digerierten, so daß die tertiären Basen als unlösliche Produkte abgetrennt werden konnten und die quartären Verbindungen in Lösung gingen. Hierauf wurde mit HCl angesäuert und die Alkaloide als Styphnate gefällt[12].

Bei der Isolierung von Magnoflorin aus Aristolochia clematitis L. zeigte sich diese Methode als wenig geeignet, da die Aristolochiasäuren nicht vollständig abgetrennt werden konnten und bei der Fällung der Basen störten. Geeigneter erwies sich die Isolierung der Alkaloide mit Hilfe von Ionenaustauschern, welche im experimentellen Teil näher beschrieben wird. Papierchromatographisch ließ sich neben dem Magnoflorin noch eine zweite, mit dem Reagens nach *Dragendorff* positiv reagie-

[5] *T. Nakano*, Pharm. Bull. (Japan) **4**, 69 (1956).
[6] *T. Nakano*, Pharm. Bull. (Japan) **4**, 67 (1956).
[7] *T. Nakano* und *M. Uchiyama*, Pharm. Bull. (Japan) **4**, 408 (1956).
[8] *T. Nakano* und *M. Uchiyama*, Pharm. Bull. (Japan) **4**, 409 (1956).
[9] *M. Tomita* und *S. Kura*, J. Pharm. Soc. Jap. **76**, 1425 (1956).
[10] *M. Tomita* und *T. Kikuchi*, J. Pharm. Soc. Jap. **77**, 69 (1957).
[11] *M. Tomita* und *T. Kugo*, J. Pharm. Soc. Jap. **76**, 857 (1956).
[12] *M. Tomita* und *S. Kura*, J. Pharm. Soc. Jap. **77**, 812 (1957).

rende Base nachweisen, die einen sehr ähnlichen R_f-Wert und die gleiche Fluoreszenz im UV-Licht zeigt. Es dürfte wahrscheinlich ein dem Magnoflorin sehr ähnlich gebautes Aporphinalkaloid sein. Aus Materialmangel konnten wir uns vorläufig mit dieser Verbindung nicht näher beschäftigen.

In letzter Zeit hat *W. Pilarczyk*[13] ebenfalls die Basen der Aristolochia clematitis untersucht und im „nicht ausschüttelbaren" Anteil Cholin, Trimethylamin und eine nicht näher identifizierte, quartäre Base feststellen können. Auf Grund der von *Pilarczyk* angegebenen UV-Absorptionskurve scheint diese Verbindung mit dem von uns isolierten Magnoflorin identisch zu sein.

Experimenteller Teil

Das mit Petroläther entfettete Wurzelpulver von Aristolochia clematitis L. wurde mit Methanol extrahiert, das Lösungsmittel im Vak. abgedampft und aus dem Rückstand durch mehrmaliges Digerieren mit heißem Wasser die quartären Basen herausgelöst. Aus dieser Lösung wurden die Basen mit Hilfe einer sauren Austauschersäule (Lewatit S 100) abgetrennt, die Säule zur Entfernung von adsorbierten Verbindungen mit Alkohol behandelt, schließlich die basische Verbindung wieder mit n/10 Ammoniak in Freiheit gesetzt und aus der Säule ausgewaschen. Der nach Verdampfen des verd. Ammoniaks bleibende Rückstand wurde in wenig Methanol gelöst und dieses nach Zusatz von Al_2O_3 (*Brockmann*) wieder vertrieben. Dieses Adsorbat wurde dann auf eine 5 cm lange Säule von Al_2O_3 (*Brockmann*, Aktivität I) als Kopf aufgebracht und nun mit absol. Äthanol eluiert. Durch Tüpfeln mit *Dragendorff*-Reagens sowie durch direkte Beobachtung der im UV-Licht blau fluoreszierenden Zonen ließen sich die die Basen enthaltenden Fraktionen unschwer feststellen. Diese wurden vereinigt, das Äthanol im Vak. vertrieben und der basische Rückstand in wenig Methanol gelöst. Papierchromatographisch ließ sich nun Magnoflorin als Hauptmenge und daneben eine sehr ähnliche Verbindung feststellen (gepuffertes Papier, Schleicher & Schüll 2043b; 12,4 g Borsäure, 4 g NaOH auf 1 l Wasser; Propanol-(2): Butanol: H_2O = 1:2:1. Magnoflorin: R_f = 0,08, Nebenbase: R_f = 0,11). Beim Versetzen der methanol. Lösung mit einer konzentrierten, methanol. Lösung von Ammonjodid schieden sich die Jodide der Basen kristallin ab. Durch mehrmaliges Umlösen aus Methanol wurde das Magnoflorinjodid rein mit einem Schmp. von 257 bis 258° (Zers.) erhalten. *T. Nakano* fand Schmp. 248—249° und *M. Tomita* 253—254°.

Pikrat: Schmp. 210—211° (Zers.), (*Nakano*: 208—209°). Styphnat: Schmp. 235—236° (*Tomita*: 231°).

Jodid: $C_{20}H_{24}JNO_4$. Ber.: 51,20% C, 5,12% H, 13,22% CH_3O.
Gef.: 51,34% C, 5,37% H, 13,4% CH_3O.

Als Vergleichssubstanz wurde ein synthetisches Magnoflorinjodid durch Umsetzung von Corytuberin mit CH_3J hergestellt. Die Verbindung hatte Schmp. 258—259° und gab im Gemisch mit dem früher erwähnten Magnoflorinjodid aus Aristolochia clematitis L. keine Schmelzpunktsdepression. Die beiden Substanzen zeigten auch in ihren UV- ($\lambda_{max.}$: 227, 272, 310) und IR-Spektren völlige Übereinstimmung.

[13] *W. Pilarczyk*, Planta medica **6**, 258 (1958).

Organische Verbindungen des Phosphors. I. Mitt.

Über die Darstellung primärer Phosphine durch reduktive Methoden

Von

F. Pass und H. Schindlbauer

Aus dem Institut für chemische Technologie organischer Stoffe an der Technischen Hochschule in Wien

(Eingegangen am 20. Januar 1959)

Es wird über die Reduktion verschiedener organischer Phosphorverbindungen mit Lithiumaluminiumhydrid zu primären Phosphinen berichtet. Zur Klärung des Verlaufs dieser Reduktion bei Phenyldichlorphosphin wurde nach verschiedenen Methoden Tetraphenylcyclotetraphosphin hergestellt, das Reaktionsverhalten dieser Verbindung untersucht und an den dargestellten Produkten Vergleichsanalysen zur Strukturbestimmung vorgenommen. Metallisches Natrium in Form einer Dispersion erwies sich ebenfalls für die Reduktion von Phenyldichlorphosphin als brauchbar, so daß in einfacher Arbeitsweise Phenylphosphin und Tetraphenylcyclotetraphosphin hergestellt werden konnten.

Nachdem vor einiger Zeit von anderer Seite eine Arbeit veröffentlicht wurde[1], die in wesentlichen Teilen mit Untersuchungen übereinstimmt, die seit längerer Zeit in unserem Institut im Gange sind, sollen ebenfalls einige Arbeitsergebnisse sowohl zur Bestätigung wie auch als Ergänzung berichtet werden.

Es stehen zwar eine größere Zahl von Darstellungsmöglichkeiten für Phosphine zur Verfügung[2, 3], doch sind diese entweder in ihrer Durchführung oder in ihren Ausbeuten, insbesondere bei der Herstellung der

---

[1] *L. Horner, H. Hoffmann* und *P. Beck*, Chem. Ber. **91**, 1583 (1958).

[2] *G. M. Kosolapoff*, Organophosphorus Compounds, J. Wiley & Sons, New York 1950.

[3] *F. G. Mann* und *I. T. Millar*, J. Chem. Soc. [London] **1952**, 3039.

primären Phosphine, wenig aussichtsreich. Die leichtere Zugänglichkeit von Verbindungen des 5-wertigen Phosphors läßt eine Reduktion in die Verbindungen des 3-wertigen Phosphors als vorteilhaftere Darstellungsmöglichkeit erscheinen. Da die klassischen Reduktionsmittel an Phosphorverbindungen erfolglos geblieben sind, wurden erst in der jüngsten Literatur erfolgreich verlaufene Versuche mit anderen Reduktionsmitteln berichtet. Besonders Lithiumaluminiumhydrid hat sich als geeignet gezeigt, während andere Metallhydride und metallisches Natrium nur in Einzelfällen verwendbar waren. Über erfolgreiche Ergebnisse mit Lithiumaluminiumhydrid wurde bisher in folgenden Fällen berichtet:

Phenylphosphin aus Phenyldichlorphosphin[4], Phenylphosphonigsäure[5] und Phenylphosphonigdichlorid[6] bzw. Diphenylphosphin aus Diphenylphosphinsäurechlorid $[(C_6H_5)_2POCl]$, Diphenyltrichlorphosphoran $(C_6H_5)_2PCl_3$ und Diphenylchlorphosphin[1]. Durch *Horner* und Mitarbeiter[1] sind diese wenigen Beispiele durch Vertreter weiterer Verbindungsgruppen ergänzt worden, so Diäthylphosphin aus Diäthylphosphinylchlorid $(C_2H_5)_2POCl$ und Cyclohexylphosphin aus Cyclohexylphosphonyldichlorid $C_6H_{11}\cdot POCl_2$, Benzylphosphin aus Benzylphosphonsäurediäthylester $C_6H_5CH_2\cdot PO(OC_2H_5)_2$ und Methylphenylphosphin aus Methylphenylphosphinsäuremethylester $(CH_3)(C_6H_5)PO(OCH_3)$, während *Weyl* und Mitarbeiter[4] aus Phenylphosphonigsäure Phenylphosphin in sehr schlechter Ausbeute erhalten haben. Lithiumhydrid ist nach *Horner*[1] brauchbar für die Reduktion von Phenyldichlorphosphin, während Natriumhydrid und Kaliumborhydrid dafür versagen; hingegen vermag Natriumhydrid Triphenylphosphinsulfid zu reduzieren. Reduktionen mit metallischem Natrium wurden bisher berichtet bei Diphenylchlorphosphin[7], während *Horner* und Mitarbeiter[1] über Erfolge bei Phosphortrichlorid, Phenyldichlorphosphin und Phosphoniumsalzen mit geschmolzenem feinverteiltem Natrium berichten, jedoch nur Versuchsergebnisse für Triphenylphosphindichlorid mitteilen.

Im Rahmen unserer Arbeiten war die Herstellung verschiedener primärer Phosphine in etwas größeren Mengen notwendig, die nach Überprüfung aller bekannten Methoden, welche sich sehr bald als wenig günstig gezeigt hatten, auf reduktivem Wege mit Lithiumaluminiumhydrid aus verschiedenen Ausgangsstoffen erfolgte. Ergebnisse und Kennzahlen einiger erhaltener Produkte sind in Tabelle 1 zusammengestellt, womit die Reduzierbarkeit von Alkylphosphonyldichloriden und Alkylphosphonsäurediestern, insbesondere die Reduzierbarkeit der semi-

---

[4] *Th. Weyl, B. Prijs* und *H. Erlenmeyer*, Helv. Chim. Acta. **35**, 616 (1952); *R. J. Horvat* und *A. Furst*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 562 (1952).

[5] *Th. Weyl, B. Prijs* und *H. Erlenmeyer*, Helv. Chim. Acta **36**, 142 (1953).

[6] *L. D. Freedman* und *G. O. Doak*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3414 (1952).

[7] *W. Kuchen* und *H. Buchwald*, Angew. Chem. **69**, 307 (1957).

polaren P—O-Bindungen bestätigt wird, wie es von *Horner*[1] an zwei anderen Beispielen bereits berichtet wurde.

Tabelle 1. Darstellung primärer Phosphine durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid (bei + 5° in Äther)

Hergestelltes Phosphin	Ausgangssubstanz	Ausb. % d. Th.	Kennzahlen des primären Phosphins	
			Kp °C/ mm Hg	Brechungsindex n_D^{20}
cyclo-$C_6H_{11} \cdot PH_2$	c-$C_6H_{11} \cdot POCl_2$	90	146/760	1,4895
n-$C_5H_{11} \cdot PH_2$	n-$C_5H_{11} \cdot PO(OC_4H_9)_2$	40	104/760	1,4129
n-$C_6H_{13} \cdot PH_2$	n-$C_6H_{13} \cdot PO(OC_2H_5)_2$	47	128/760	1,4527
n-$C_{12}H_{25} \cdot PH_2$	n-$C_{12}H_{25} \cdot PO(OC_4H_9)_2$	60	141/5	1,4622
$C_6H_5 \cdot PH_2$	$C_6H_5 \cdot PCl_2$	75	160/760	1,5796

Phenylphosphin und Tetraphenylcyclotetraphosphin (TPCTP) („Phosphobenzol")

Von den Phosphindichloriden sind nur die durch aromatische Reste substituierten Verbindungen in befriedigender Weise zugänglich, weshalb Phenyldichlorphosphin als Ausgangssubstanz für die Herstellung von größeren Mengen Phenylphosphin durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid herangezogen wurde. Nach den bisherigen Literaturangaben[1, 2, 8, 9] sollte als primäres Reaktionsprodukt „Phosphobenzol" $C_6H_5 \cdot P{=}P \cdot C_6H_5$ anzunehmen sein, welches bei der anschließenden Aufarbeitung zu Phenylphosphin und Phenylphosphonigsäure nach der Gleichung

$$C_6H_5 \cdot P{=}P \cdot C_6H_5 + 2\,H_2O = C_6H_5 \cdot PH_2 + C_6H_5 \cdot P(OH)_2 \qquad (I)$$

hydrolysiert wird. Nach diesem Reaktionsverlauf könnte aus Phenylphosphindichlorid theoretisch nur 50% primäres Phosphin erhalten werden. Im Verlaufe oftmaliger Durchführung dieser Darstellung hat sich aber gezeigt, daß Ausbeuten von 75% der Theorie (berechnet auf Phosphindichlorid) an primärem Phosphin zu erhalten sind und nur bei unvollständiger Reduktion des Phosphindichlorids äquivalente Anteile Phosphonigsäure entstehen, während Tetraphenylcyclotetraphosphin nur dann entsteht, wenn im Reaktionsgemisch Phenyldichlorphosphin im Überschuß gegenüber dem Reduktionsmittel vorhanden ist. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu dem bisher angenommenen Reaktionsverlauf über Phosphobenzol, vor allem könnte dieses selbst nicht inter-

[8] *J. W. B. Reesor* und *G. F. Wright*, J. Org. Chem. **22**, 385 (1957).
[9] *L. Horner* und *H. Hoffmann*, Angew. Chem. **68**, 483 (1956).

mediär aus Phenylphosphin und Phenyldichlorphosphin entstehen, wenn Phenylphosphin erst durch Hydrolyse des Phosphobenzols gebildet wird.

Zur Stützung dieser Ergebnisse wurde deshalb TPCTP („Phosphobenzol") nach den verschiedenen Methoden der neueren Literatur hergestellt und Reaktionsbedingungen unterworfen, wie sie bei der Reduktion und Aufarbeitung des Phenyldichlorphosphins eingehalten werden. TPCTP zeigte sich in Äther gegenüber Lithiumaluminiumhydrid selbst unter strengen Bedingungen weitgehend beständig (10% Spaltung), wird aber in Tetrahydrofuran unter gleichen Bedingungen vollkommen gespalten. Gegenüber Wasser und wäßriger Salzsäure (1 : 1) ist TPCTP sowohl in Substanz wie in ätherischer Lösung sehr beständig, und erst bei $3^1/_2$ stdg. Erhitzen auf 95° C in wäßriger Salzsäure (1 : 1) konnte eine hydrolytische Spaltung nach der angegebenen Gleichung festgestellt werden. Bei der Aufarbeitung der Reduktionsgemische werden wesentlich mildere Bedingungen eingehalten, daher kann das Entstehen des primären Phosphins nicht durch Spaltung von intermediär entstehendem TPCTP erklärt werden, vielmehr ist der direkte Ersatz der Chloratome durch Wasserstoff während der Reduktion anzunehmen, während phosphonige Säure durch Hydrolyse nichtreduzierten Phosphindichlorids auftritt.

In der neueren Literatur ist mehrfach über die Darstellung von TPCTP (Phosphobenzol) berichtet[1, 7, 8], wobei dieser Verbindung unterschiedliche Strukturen sowohl als „Phosphobenzol" $C_6H_5 \cdot P{=}P \cdot C_6H_5$ wie auch als Vierring mit P—P-Einfachbindungen gegeben werden.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot P\text{—}P \cdot C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad | \quad\quad | \\ C_6H_5 \cdot P\text{—}P \cdot C_6H_5 \end{array}$$

Im Verlauf der hier berichteten Untersuchungen wurde diese Verbindung nach den drei genannten Synthesevorschriften und nach der nachfolgend beschriebenen eigenen Arbeitsweise d) hergestellt, deren Reaktionsgleichungen gegenübergestellt werden:

a)[7] $C_6H_5 \cdot PCl_2 + C_6H_5PH_2 \longrightarrow$ TPCTP

b)[8] $C_6H_5 \cdot PCl_2 \xrightarrow{LiAlH_4} C_6H_5 \cdot P{=}P \cdot C_6H_5$

c)[1] $C_6H_5 \cdot PCl_2 \xrightarrow{LiH} C_6H_5 \cdot P{=}P \cdot C_6H_5$

d) $C_6H_5 \cdot PCl_2 \xrightarrow[ROH]{Na}$ TPCTP

Alle dargestellten Substanzen waren in ihren charakteristischen Eigenschaften identisch, die Syntheseprodukte unterschieden sich nur in ihrer Reinheit. Einheitlich durchgeführte Molekulargewichtsbestimmungen entsprachen zahlenmäßig der Vierringstruktur, weshalb wir die

Auffassung vertreten, daß nach allen vier verschiedenen Synthesemethoden identische Produkte erhalten werden, welchen die Struktur des TPCTP zukommt[10].

Phenylphosphin aus Phenylphosphindichlorid mit metallischem Natrium

Der Ersatz der Halogenatome durch Wasserstoff gelingt bei den Halogenphosphinen auch mit metallischem Natrium bei anschließender Umsetzung mit Alkohol und Wasser nach den Gleichungen

$$C_6H_5 \cdot PCl_2 + 4\,Na \longrightarrow C_6H_5 \cdot PNa_2 + 2\,NaCl$$

$$C_6H_5 \cdot PNa_2 \xrightarrow[H_2O]{ROH} C_6H_5 \cdot PH_2$$

Für derartige Reduktionen hat sich die Verwendung von Natriumdispersonen mit Teilchengrößen von 10 μ und darunter vorteilhaft bewährt, die eine einfachere Reaktionsführung ermöglicht. Auf diesem Wege ist auch die Darstellung von TPCTP in besonders einfacher Arbeitsweise möglich [siehe Gleichung d) des vorigen Abschnittes], indem die Reduktion des Phenylphosphindichlorids nach obigen Gleichungen mit einem halben Äquivalent Natrium ausgeführt wird.

Der Erstgenannte von uns ist Herrn Prof. Dr. *H. Zorn* für die Überlassung des Arbeitsgebietes in Dankbarkeit verpflichtet.

Unser gemeinsamer Dank gilt den Farbwerken Hoechst A. G. für die kostenlose Überlassung von Ausgangschemikalien.

Experimenteller Teil

Vorbemerkungen

Alle Reaktionen mit Lithiumaluminiumhydrid wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt, überdies kamen nur sorgfältigst getrocknete Chemikalien zum Einsatz. Die extreme Sauerstoffempfindlichkeit der aliphatischen Phosphine, die bei niederen primären Phosphinen in Luft bei Raumtemperatur Selbstentzündlichkeit erreicht, macht die Durchführung von Reaktionen und Aufarbeitungsoperationen unter Schutzgas erforderlich, insbesondere wurden alle Destillationen unter von Sauerstoff gereinigtem Bombenstickstoff ausgeführt; die Redestillation der Endprodukte erfolgte über geeignete Vakuummantelkolonnen (Füllkörper oder Vigreux). Alle Temperaturangaben bei den nachfolgenden Versuchsbeschreibungen sind korrigierte Werte. Für die Entfernung der Restsauerstoffmengen aus dem Bombenstickstoff hat sich eine katalytische Reinigung

[10] Während der Fertigstellung dieses Manuskriptes wurde eine Arbeit weitgehend ähnlicher Problemstellung veröffentlicht [*W. Kuchen* und *H. Buchwald*, Chem. Ber. **91** 2871 (1958)], deren Ergebnisse über die Struktur des bei der Reduktion von Phenylphosphindichlorid entstehenden Produktes mit unseren vollkommen übereinstimmen.

nach *Meyer* und *Ronge*[11] mit Kupfer auf Infusorienerde[12] bei 200° bewährt. Die Sauerstofffreiheit des Schutzgases wurde kolorimetrisch mit Indigocarmin überprüft[13].

Reduktionen mit Lithiumaluminiumhydrid (LAH)

Cyclohexylphosphonyldichlorid: 22,0 g (0,58 Mol) LAH wurden in 400 ml Äther vorgelegt und unter Eiskühlung 40 g (0,299 Mol) Cyclohexylphosphonyldichlorid (verdünnt mit 100 ml Äther) langsam zugetropft. Anschließend wurde noch 30 Min. unter Rückfluß zum Sieden des Äthers erhitzt, abgekühlt und unter Eiskühlung 500 ml HCl (1:1) zugegeben. Die organische Phase, in üblicher Weise aufgearbeitet, getrocknet und destilliert, ergab nach der Redestillation 31,1 g Cyclohexylmonophosphin (90% d. Th., ber. auf Cyclohexylphosphonyldichlorid). $Sdp_{760} = 146°$ C, $n_D^{20} = 1{,}4895$.

n-Amylphosphonsäure-dibutylester: Aus 6,0 g (0,158 Mol) LAH in 150 ml Äther und 38,0 g (0,144 Mol) n-Amylphosphonsäuredibutylester wurde in vorstehend beschriebener Durchführung das n-Amylphosphin erhalten. Destillation bei Normaldruck und Redestillation ergab: 6,0 g n-Amylphosphin (40% d. Th., bezogen auf Phosphonsäurediester). $Sdp_{760} = 104°$ C. $n_D^{20} = 1{,}4129$.

$C_5H_{13}P$ Ber. P 29,8. Gef. P 29,7.

n-Hexylphosphonsäurediäthylester: Aus 4,0 g (0,105 Mol) LAH und 20 g (0,09 Mol) n-Hexylphosphonsäuredibutylester wurden in gleicher Versuchsdurchführung 4,9 g n-Hexylphosphin erhalten (47% d. Th., bezogen auf Phosphonsäurediester). $Sdp_{760} = 127{,}5$—128° C, $n_D^{20} = 1{,}4527$.

$C_6H_{15}P$. Ber. C 61,0, H 12,7, P 26,3.
Gef. C 61,3, H 12,8, P 25,9.

n-Dodecylphosphonsäuredibutylester: Aus 15,6 g (0,41 Mol) LAH und 100 g (0,277 Mol) Dodecylphosphonsäuredibutylester wurden nach Aufarbeitung, Destillation und Feinfraktionierung unter vermindertem Druck 33,5 g n-Dodecylphosphin erhalten. Ausb.: 60% d. Th. (bezogen auf Phosphonsäurediester). $Sdp._5$ 141° C, $n_D^{20} = 1{,}4622$.

Das primäre Phosphin wurde durch Oxydation in Dodecylphosphinsäure übergeführt und deren Phosphorgehalt bestimmt.

$C_{12}H_{27}PO_2$ (234,3). Ber. P 13,25. Gef. MG 239, P 13,76.

Phenyldichlorphosphin: 500 ml Äther und 38 g (1,0 Mol) LAH wurden im Reaktionsgefäß vorgelegt, unter Eiskühlung und gutem Rühren 304 g (1,7 Mol) Phenyldichlorphosphin, verdünnt mit 200 ml Äther, in solchem Maße zugetropft, daß + 5° C nicht überschritten wurden, anschließend $^1/_2$ Std. daß Reaktionsgemisch zum Sieden erhitzt. Das Zutropfen muß bei allen derartigen Reduktionen so langsam und bei so tiefer Temperatur durchgeführt werden, daß keine HCl-Entwicklung eintritt. In allen jenen Fällen, wo nur eine geringe HCl-Entwicklung beobachtet wurde, konnte bei der Aufarbeitung etwas TPCTP festgestellt werden, da bei zu raschem Eintropfen das noch nicht umgesetzte Phenyldichlorphosphin mit dem schon gebildeten Phenylphospin reagiert. Nach dem Erkalten wird wieder unter

---

[11] *F.-R. Meyer* und *G. Ronge*, Angew. Chem. **52**, 637 (1939).
[12] J. *Bornemann*, Anorg. Präparate, Leipzig 1926.
[13] *H. Macura* und *G. Werner*, Die Chemie **56**, 90 (1943).

Kühlung mit Salzsäure (1:1) versetzt und wie oben weiter aufgearbeitet. Durch Destillation wurden 140 g Phenylphosphin (75% d. Th. bez. auf Phenyldichlorphosphin) erhalten. Sdp.$_{760}$ 160° C; Sdp.$_{10}$ 40° C. $n_D^{20} = 1{,}5796$.

Reduktion mit metallischem Natrium

Herstellung von Natriumdispersionen. Die Herstellung von stabilen Natriumdispersionen mit Teilchengrößen unter 25 μ ist nicht einfach. Hierzu sind mehrere komplizierte Anordnungen empfohlen worden[14, 15].

Eine verhältnismäßig einfache Anordnung und Arbeitsweise folgender Art hat sich für Laboratoriumsarbeiten überaus gut bewährt: Verwendung findet ein handelsübliches Ultra-Turrax-Gerät (Janke & Kunckel, Stauffen i. Breisgau), das in einen heizbaren Metallkopf mit dicht schließendem Deckel, Zulaufstutzen, kurzem Rückflußkühler, Thermometerstutzen, Schutzgaseinleitung und Flüssigkeitsablaß eingebaut wird. Der Metalltopf wird mit inertem Verdünnungsmittel (Xylol, hochsiedendes Benzin) gefüllt und das Natriummetall in Stücken eingetragen. Nach ausreichendem Spülen mit Inertgas wird bei langsamer Rührgeschwindigkeit das Natrium aufgeschmolzen und die Temperatur zwischen dem Schmelzpunkt des Natriums und dem Siedepunkt des Verdünnungsmittels einreguliert. Die eigentliche Dispergierung wird durch 1stdg. Rühren mit voller Geschwindigkeit (8000 U/Min.) bei dieser Temperatur erzielt. Falls erforderlich, kann ein Stabilisator (1—2%) auf den Ansatz Ölsäure oder Alkyl-Aryl-Polyätheralkohol) zugesetzt werden. Anschließend wird unter langsamem Rühren langsam erkalten gelassen. In einem Arbeitsgang sind solcherart bis zu 800 ml Dispersion mit 20—40 Gew. % Natrium herstellbar, welche in Blechdosen gefüllt, monatelang haltbar sind. Die mittlere Teilchengröße des Natriums beträgt nach eigenen mikroskopischen Messungen 3—5 μ. Ein Absetzen, auch bei monatelanger Lagerzeit, wurde niemals beobachtet.

Phenyldichlorphosphin: 227 g einer 20,3% Natriumdispersion in Toluol (46 g Na = 2 Gramm-Atome) wurden im Reaktionsgefäß vorgelegt, mit 100 ml Toluol verdünnt und unter Rühren auf 105° C aufgeheizt. Nun wurden 89,5 g (0,5 Mol) Phenyldichlorphosphin (verdünnt mit etwas Toluol) mit solcher Geschwindigkeit zugetropft, daß 105° C als Reaktionstemperatur eingehalten blieben. Die ursprünglich graue Mischung färbte sich dabei grün. Nach Abklingen der Reaktion wurde noch 1 Std. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, anschließend auf 60° C abgekühlt und 50 g Äthylalkohol zugetropft. Gegen Ende der Alkoholzugabe erfolgte ein Farbumschlag von Grün nach Hellbraun. Durch Zugabe von Wasser wurde das Produkt dünnflüssig, die beiden klaren Schichten wurden anschließend getrennt und die organische Phase bei Normaldruck destilliert. Ausb. nach Redestillation 33,6 g Phenylphosphin (60% d. Th., bezogen auf Phenyldichlorphosphin). Sdp.$_{760}$ 159 bis 160° C; $n_D^{20} = 1{,}5796$.

p-Äthylbenzoldichlorphosphin: In gleicher Arbeitsweise wurden 270 ml Natriumdispersion (40 g Na = 1,74 Grammatome) mit Xylol verdünnt im Reaktionsgefäß vorgelegt, auf 90° aufgeheizt und nach Maßgabe der Reaktionsführung 90 g p-Äthylbenzoldichlorphosphin (0,435 Mol) zufließen gelassen. Nach Aufarbeitung wurden 31,3 g = 52% d. Th. des entsprechenden primären Phosphins erhalten. Sdp.$_{760}$ 200° C, $n_D^{20} = 1{,}5512$.

---

[14] *V. L. Hansley*, Ind. Engng. Chem. **43**, 1759 (1951); US Pat. 2 394 608 (Feber 1948).

[15] US Industrial Chemical Co., Sodium Dispersions, Techn. Bull., 2. Ed. New York 1957.

Tetraphenylcyclotetraphosphin (TPCTP)

Nach Gleichung a) (*Kuchen* und *Buchwald*[7, 13].)

38 g (0,346 Mol) Phenylphosphin wurden in 100 ml Äther vorgelegt und 62 g (0,346 Mol) Phenyldichlorphosphin unter Rühren zugetropft. Bis zum Ende der Salzsäureentwicklung wurde zum Rückfluß erhitzt, der abgeschiedene Feststoff filtriert, mit Äther gewaschen und getrocknet. Schmp. (im geschlossenen Rohr) 150° C, Ausb. 63 g TPCTP (84,3% d. Th.).

$C_{24}H_{20}P_4$ (MG 432). Gef. MG 430.

Nach Gleichung b) (*Reesor* und *Wright*)[8].

Zu 13 g (0,0727 Mol) Phenyldichlorphosphin (verdünnt mit Äther) wurde die klare Lösung von 1,4 g (0,037 Mol) LAH in Äther tropfenweise unter Eiskühlung zugefügt und anschließend 12 Stdn. bei Raumtemperatur nachgerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, nacheinander mit Äther, 10proz. wäßr. Natronlauge, Wasser, Äthanol und Äther gewaschen und getrocknet. Ausb. 5,2 g (66,5% d. Th.) Schmp. (im geschlossenen Rohr) = 150° C.

$C_{24}H_{20}P_4$ (MG 432). Gef. MG 446.

Nach Gleichung c) (*Horner*, *Hoffmann* und *Beck*)[1].

Zu 20 g (etwa 2 Mol) feingepulvertem Lithiumhydrid in 500 ml Tetrahydrofuran wurden unter Rühren 176 g (0,982 Mol) Phenyldichlorphosphin zugetropft, 1 Std. zum Rückfluß erhitzt, unter Luftausschluß filtriert, das Filtrat eingeengt, das Reaktionsprodukt mit Benzol gefällt. Ausb.: 56 g (52% d. Th.). Schmp. (im geschlossenen Rohr) 148° C.

$C_{24}H_{20}P_4$ (MG 432). Gef. MG 438.

Nach Gleichung d). Aus Phenyldichlorphosphin durch Reduktion mit Natrium (eigene Arbeitsweise).

281 g (1,58 Mol) Phenyldichlorphosphin wurden mit Octan verdünnt vorgelegt und 73 g (3,16 Grammatome) Na (als Dispersion in Octan) bei 105° C unter Rühren zugetropft, anschließend bei 70° C 150 ml Alkohol zugefügt und mit Wasser weiter verdünnt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Octan gewaschen. Ausbeute 123 g = 72% d. Th., Schmp. (im geschlossenen Rohr) = 150° C.

$C_{24}H_{20}P_4$. (MG 432). Gef. MG 430.

Alle Molekulargewichte wurden nach der kryoskopischen Methode von Beckmann in Bromoform als Lösungsmittel durchgeführt. Die Analysensubstanzen wurden aus Schwefelkohlenstoff jeweils so lange umkristallisiert, bis keine Änderung des Schmelzpunktes mehr eintrat. Dieser lag bei allen Reinstsubstanzen bei 154,5 bis 155° C (im geschlossenen Rohr). Mischschmelzpunkte der einzelnen hergestellten Substanzen miteinander zeigten keine Schmelzpunktsdepression.

Reaktionsverhalten des TPCTP

1. 20,0 g (0,0463 Mol) TPCTP wurden in 200 ml Petroleum suspendiert, unter Rühren Salzsäure (1:1) zugetropft, auf 95° C aufgeheizt und bei dieser Temperatur unter gutem Rühren belassen. Der Feststoff blieb lange Zeit ungelöst und erst nach 3½ Stdn. konnte eine sichtbare Veränderung, nämlich ein In-Lösung-Gehen des TPCTP beobachtet werden. Aus der organischen Phase wurden 7,1 g (39% bzw.* 70% d. Th.) an Phenylphosphin erhalten. $Sdp._{760}$ = 160° C.

* Bezogen auf Gl. (I), S. 150.

2. a) 3,6 g (0,0946 Mol) LAH wurden in 100 ml Äther vorgelegt und TPCTP zugegeben. Anschließend wurde 1 Std. zum Rückfluß erhitzt, mit Salzsäure (1:1) versetzt, danach wieder 1 Std. zum Sieden erhitzt. Bei der Aufarbeitung konnten 16,1 g TPCTP zurückgewonnen werden, dessen Schmp. (150° C im geschlossenen Rohr) jenem des eingesetzten Produktes entspricht. Außerdem wurden 2,0 g Phenylphosphin (das sind 9,8% der Theor. Umsetzung) als Nachweis einer sehr unvollständigen Umsetzung isoliert.

b) 3,6 g (0,0946 Mol) LAH und 20,0 g (0,0463 Mol) TPCTP wurden in 140 ml THF eingetragen. Nach Aufhören der sichtbaren Reaktion wurde noch 4 Stdn. zum Rückfluß erhitzt und dann mit 100 ml Salzsäure (1:1) in der Kälte versetzt. Aus dem Reaktionsgemisch wurden 15,7 g Phenylphosphin (76,5% d. Th.) erhalten.

Zur Struktur der Dextrane

Von

Miloslav Černý und Jaroslav Stanek

Aus dem Institute für Organische Chemie der Karls-Universität, Prag

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Januar 1959)

Es wurden die Eigenschaften der in der Tschechoslowakei hergestellten Dextrane mit Hilfe der Perjodatoxydation und Methylierung studiert. Die Resultate, die durch Bestimmung der freien D-Fructose und des Molekulargewichtes ergänzt worden waren, wurden zur Charakterisierung der Verzweigung der Dextrane benützt.

Die Benützung der Dextrane bzw. deren Fraktionen von geeignetem Molekulargewicht ist heute in der klinischen Praxis ganz üblich und verschiedene Standpunkte, die die Möglichkeit der Benützung von verschiedenen Dextranen beeinflussen, sind in einer Reihe von Referaten[1–6] zusammengefaßt.

Nach den bisherigen Kenntnissen sind native Dextrane Polysaccharide, die nur glykosidich gebundene D-Glucoseeinheiten enthalten; das Molekulargewicht der nativen Dextrane bewegt sich dabei zwischen 10^6 und 10^8 und darüber[5, 7]. Die Moleküle der D-Glucose sind meistens linear gebunden, überwiegend in 1 → 6-Bindungen. Verschiedene Typen der Dextrane unterscheiden sich durch den Gehalt von anderen glykosidi-

[1] *T. H. Evans* und *H. Hibbert*, Adv. Carbohydrate Chem. **2**, 203 (1946).

[2] *T. Kobayashi* und *Y. Tsukano*, J. Agric. Chem. Soc. Japan **25**, 421 (1951).

[3] *G. H. Bixler, G. E. Hines, R. M. McGhee* und *R. A. Shurter*, Ind. Engng. Chem. **45**, 692, 1377 (1953).

[4] *H. S. Isbell* und *H. L. Frush*, Annu. rev. Biochem. **22**, 107 (1953).

[5] *H. P. Frank* und *H. Mark*, Mh. Chem. **85**, 307 (1954).

[6] *J. Málek, L. Lacko, O. Šterba* und *J. Hospodka*, Československ. farm. **5**, 546, 605 (1956).

[7] *B. Sedláček*, Chem. Listy **48**, 1291 (1954).

schen Bindungen, in erster Reihe 1 → 4, obwohl auch 1 → 3-Bindungen zweifellos gefunden worden sind[8].

Bei allen Studien der Struktur der Dextrane ist es unbedingt notwendig, alle Resultate mit der Bestimmung des Molekulargewichtes in Einklang zu bringen. Die Bestimmung des Molekulargewichtes kann mit Hilfe der teilweise modifizierten klassischen *Fehling*schen Bestimmung[9], jodometrisch[10], mit Hilfe des radioaktiven Kohlenstoffes[11] oder mittels verschiedener physikalisch-chemischer Methoden[5, 7, 12] durchgeführt werden.

Die Struktur der Dextrane wurde bisher mit Hilfe von zwei chemischen Methoden, und zwar der Methylierungsanalyse[13–22] und Oxydation durch Salze der Perjodsäure[8, 19, 23–32], studiert. Es wurde in beiden

[8] *R. Lohmar*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 4974 (1952).

[9] *H. S. Isbell, C. F. Snyder, N. B. Holt* und *M. R. Dryden*, J. Res. Nat. Bur. Stand. **50**, 81 (1953).

[10] *L. Lacko* und *J. Málek*, Chem. Listy **51**, 47 (1957).

[11] *H. S. Isbell*, Science [New York] **113**, 532 (1951).

[12] *M. Wales, P. A. Marshall* und *S. G. Weissberg*, J. Polymer Sci. **10**, 229 (1953).

[13] *F. L. Fowler, I. K. Buckland, F. Brauns* und *H. Hibbert*, Canad. J. Res. **15 B**, 486 (1937).

[14] *F. E. Brauns*, Canad. J. Res. **16 B**, 73 (1938).

[15] *E. C. Fairhead, M. J. Hunter* und *H. Hibbert*, Canad. J. Res. **16 B**, 151 (1938).

[16] *M. Stacey* und *F. R. Youd*, Biochemic. J. **32**, 1943 (1938).

[17] *S. Peat, E. Schlüchterer* und *M. Stacey*, J. Chem. Soc. [London] **1939**, 581.

[18] *I. Levy, W. L. Hawkins* und *H. Hibbert*, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 1959 (1942).

[19] *S. A. Barker, E. J. Bourne, G. T. Bruce, W. B. Neely* und *M. Stacey*, J. Chem. Soc. [London] **1954**, 2395.

[20] *M. Stacey* und *G. Swift*, J. Chem. Soc. [London] **1948**, 1555.

[21] *S. A. Barker, E. J. Bourne, A. E. James, W. B. Neely* und *M. Stacey*, J. Chem. Soc. [London] **1955**, 2096.

[22] *J. Y. Macdonald*, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 771 (1935).

[23] *K. Ahlborg*, Svensk Kem. Tidskr. **54**, 205 (1942).

[24] *T. G. Halsall, E. L. Hirst* und *J. K. N. Jones*, J. Chem. Soc. [London] **1947**, 1427.

[25] *P. W. Kent*, Science [New York] **110**, 689 (1949).

[26] *A. Jeanes* und *C. A. Wilham*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 2655 (1950).

[27] *A. Jeanes, C. A. Wilham* und *G. E. Hilbert*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3667 (1953).

[28] *I. A. Wolff, P. R. Watson, J. W. Sloan* und *C. E. Rist*, Ind. Engng. Chem. **45**, 755 (1953).

[29] *M. Wales, P. A. Marshall* und *S. G. Weissberg*, J. Polymer Sci. **10**, 229 (1953).

[30] *J. W. Sloan, B. H. Alexander, R. L. Lohmar, I. A. Wolff* und *C. E. Rist*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4429 (1954).

[31] *J. C. Rankin* und *A. Jeanes*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4435 (1954).

[32] *A. Jeanes, W. C. Haynes, C. A. Wilham, J. C. Rankin, E. H. Melvin, M. J. Austin, J. E. Cluskey, B. E. Fisher, H. M. Tsuchiya* und *C. E. Rist*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 5041 (1954).

Fällen gefunden, daß in den Molekülen der Dextrane meistens eine Verzweigung auf 4 bis 6 linear gebundene D-Glucoseeinheiten stattfindet. Eine Konfrontation der Konstitutionsbeweise durch die beiden obenerwähnten Methoden an demselben Muster irgendwelchen Dextrans fehlt jedoch.

Mit Rücksicht auf einige Differenzen in den Literaturangaben[19, 20, 26] schien es uns notwendig, die Benützung der Perjodatoxydation zu prüfen und die gewonnenen Resultate mit denen der Methylierungsanalyse mit Rücksicht auf das Molekulargewicht der studierten Dextrane zu vergleichen.

Resultate und Diskussion

Zur Auffindung der besten Reaktionsbedingungen für die Oxydation der Dextrane mittels Kaliumperjodats haben wir diese Oxydation und deren Zeitverlauf an einigen einfachen Sachariden studiert. Von den Monosachariden wurden D-Glucose und D-Fructose, von den reduzierenden Disachariden Maltose und Lactose, von den nichtreduzierenden Oligosachariden Sacharose und Raffinose untersucht (Tab. 1).

Tabelle 1. Verlauf der Oxydation einiger Sacharide mittels Kalium-metaperjodat

	Menge der Ameisensäure in % d. Th. nach ... Stunden									
	24	48	96	144	172	216	288	316	336	388
D-Glucose	—	—	80	—	98	—	—	101	—	102
D-Fructose	—	68	73	—	78	—	—	81	—	81
Maltose	29	58	68	78	—	93	Jod	—	—	—
Lactose	31	59	70	79	—	95	Jod			
Sacharose	18	25	49	61	—	80	92	—	98	—
Raffinose	21	47	57	78	—	99	99	—	99	—

D-Glucose: 0,1745 g (0,001 Mol), 250 ml H_2O, 1,72 g (0,0075 Mol) KJO_4
D-Fructose: 0,0842 g (0,0005 Mol), 250 ml H_2O, 0,85 g (0,0037 Mol) KJO_4
Maltose: 1,0084 g (0,003 Mol), 250 ml H_2O, 5,00 g (0,022 Mol) KJO_4
Lactose: 1,0120 g (1,020 Mol), 250 ml H_2O, 5,00 g (0,022 Mol) KJO_4
Sacharose: 1,5000 g (0,0044 Mol), 250 ml H_2O, 4,4 g (0,019 Mol) KJO_4
Raffinose: 1,4955 g (0,0025 Mol), 250 ml H_2O, 4,3 g (0,0187 Mol) KJO_4

Es wurde gefunden, daß im Falle der D-Glucose, Sacharose und Raffinose die theoretische Menge Ameisensäure wirklich erhalten wurde; etwas niedrigere Resultate wurden im Falle der Lactose und Maltose beobachtet. Im Falle der D-Fructose haben wir nur 3,24 Mol Ameisensäure an Stelle von 4 Mol erhalten, was im Einklange mit den Angaben anderer Autoren[33, 34] ist: die niedrigeren Werte der Ameisensäure sind durch zwei nebeneinander verlaufende Reaktionen erklärt.

---

[33] *P. F. Fleury* und *J. Lange*, J. Pharm. Chim. **17**, 409 (1933).
[34] *V. Khouvine* und *G. Arragon*, Bull. soc. chim. France [5] **8**, 676 (1941).

In einigen Fällen wurden die niedrigeren Werte der Ameisensäure mit dem Auftreten von freiem Jod in der oxydierten Flüssigkeit in Zusammenhang gebracht, was durch Überoxydation[24] erklärt worden war. Unsere Befunde stimmen mit denen anderer Autoren[35–38] gut überein.

Der Verlauf der Oxydation der Sacharide mittels Kaliumperjodats ist von der Temperatur, ferner auch der Konzentration sowohl des oxydierbaren wie auch des oxydierenden Stoffes abhängig. Die Oxydation von 0,07proz. D-Glucose-Lösungen verlief normal, bei der Oxydation von D-Fructose derselben Konzentration wurde binnen 24 Stdn. freies Jod beobachtet. Die Oxydation der Lösungen der D-Fructose in einer Konzen-

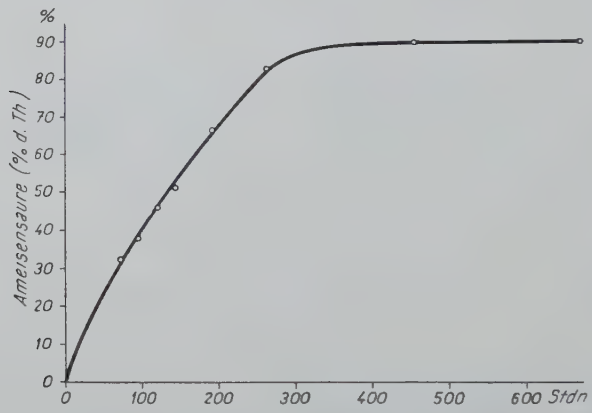


Abb. 1. Typischer Verlauf der Oxydation von Dextran mittels KJO_4

tration von 0,035% verlief dagegen normal, und deswegen wurden die meisten Oxydationen in dieser oder noch niedrigerer Konzentration durchgeführt. Höhere Temperatur wie auch direkte Belichtung waren immer mit der Gefahr der Jodabscheidung verbunden, während das zerstreute Tageslicht ohne bemerkbaren Einfluß auf den Verlauf der Oxydation war.

Auch bei den Dextranen haben wir den Zeitverlauf der Oxydation verfolgt (Abb. 1, 2, 3). Es wurde dabei gefunden, daß bei 14—16° (Methode *a* und *b*, Seite 168) und dem Verhältnis 3 Mol KJO_4 auf 1 Mol einer Anhydroglucoseeinheit die Oxydation ganz langsam verlief und maximale Werte an Ameisensäure nach 20 Tagen erhalten wurden. Der typische Verlauf der Oxydation des Dextran SD ist an der Abb. 1 veranschaulicht.

Bei der Oxydation der Dextrane bei 21° (Methode *c*, Seite 169) wurde der maximale Wert der Ameisensäure in 6—8 Tagen erhalten. Die Re-

[35] *A. Wickstrøm*, Saertrykk Medd. Norsk Farmac. Selskap **18**, 129 (1956).
[36] *A. Wickstrøm* und *A. B. Svendsen*, Acta Chem. Scand. **10**, 1199 (1956).
[37] *W. G. Wright*, J. Chem. Soc. [London] **1957**, 1913.
[38] *D. J. Manners* und *A. R. Archibald*, J. Chem. Soc. [London] **1957**, 2205.

sultate bei 21° lagen gewöhnlich um 1—2% höher im Vergleich mit denen, die unter Anwendung von Methode *a* und *b* (Seite 168) gewonnen wurden.

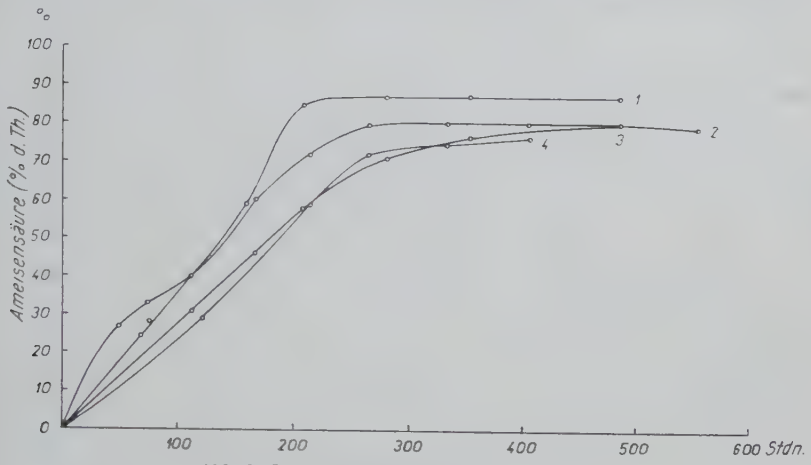


Abb. 2. Oxydation der Dextrane mittels KJO_4
1. Dextran DN 114
2. Dextran DN 105
3. Dextran DN 110
4. Dextran DN 109

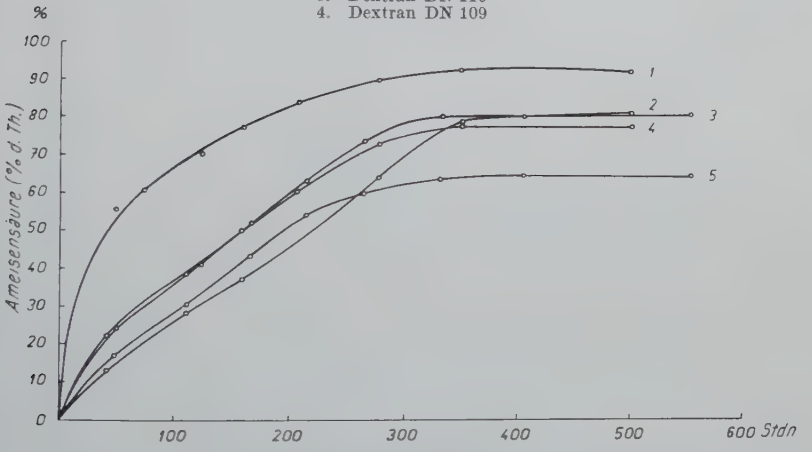


Abb. 3. Oxydation der Dextrane mittels KJO_4
1. Dextran DN 112
2. Dextran DN 116
3. Dextran DN 108
4. Dextran DN 117
5. Dextran D 28/bi

Wir haben durch Kontrollversuche festgestellt, daß Ameisensäure in keinem Falle unter Reaktionsbedingungen, wie wir sie gewöhnlich benützt hatten, von KJO_4 angegriffen ist. Bei höheren Temperaturen, schon bei 26°, haben wir ähnlich wie bei Mono- und Oligosacchariden einen anomalen Reaktionsverlauf mit Jodabscheidung beobachtet (Abb. 4).

Sloan[30] hatte bei der Arbeit mit $NaJO_4$ festgestellt, daß bei dem Verhältnis 3 Mol $NaJO_4$ auf 1 Mol Anhydroglucoseeinheit mehr als 100% der erwarteten Ameisensäure gebildet werden. *Jeanes*[31, 32] hatte ähnliche Resultate bei Anwendung von 3 Mol $NaJO_4$ und 25° in 72 Stdn., oder 2 Mol $NaJO_4$ und 96 Stdn. erhalten.

Bei Verwendung von KJO_4 (3 Mol auf 1 Mol Anhydroglucoseeinheit) unter den Reaktionsbedingungen der Methoden *a*, *b* und *c* haben wir nie zu hohe Ameisensäurewerte beobachtet. Da KJO_4 im Wasser nicht sehr löslich ist, wurde die Oxydation in einer konstanten Lösung von KJO_4

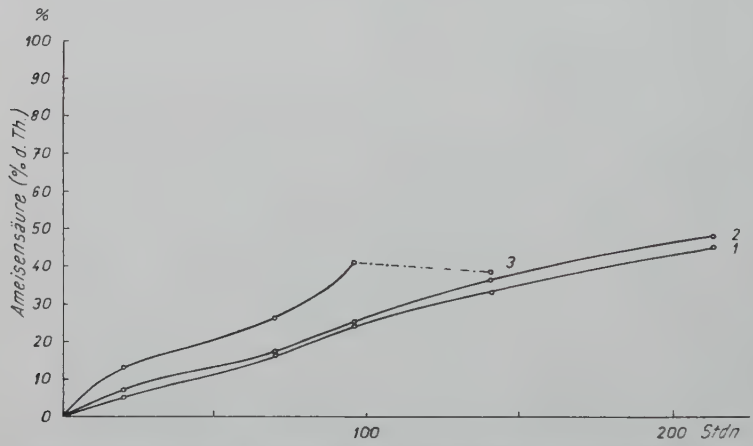


Abb. 4. Einfluß der Temperatur und des Lichtes auf den Verlauf der Oxydation des Dextrans D 28/bi

1. Temperatur 10°, im Dunkeln durchgeführt
2. Temperatur 10°, im Tageslichte durchgeführt
3. Temperatur 26°, im Dunkeln durchgeführt mit Jodabscheidung (— • — • —)

durchgeführt (die Konzentration der JO_4'-Ionen wurde bei der Oxydation nicht geändert).

Jeanes hatte zur Charakterisierung der Dextrane bei Verwendung von $NaJO_4$ die Menge Ameisensäure, welche nach 72 Stdn. entstanden ist, gewählt[31, 32], obwohl sie in einigen Fällen noch nach weiteren 48 Stdn. einen Zuwachs von 2—3% Ameisensäure festgestellt hatte. Soweit keine zuverlässigen gleichzeitig gewonnenen Resultate der Methylierungsanalyse zur Verfügung stehen, ist es nicht möglich zu begründen, warum gerade eine Versuchsdauer von 72 Stdn. gewählt worden war, insbesondere wenn man annehmen muß, daß verschiedene Dextrane nicht gleich schnell oxydiert werden und maximale Ameisensäurewerte nicht nach derselben Zeit zu erwarten sind (Abb. 1, 2, 3).

Mit Rücksicht auf die oben angegebenen Divergenzen haben wir eine solche Menge Ameisensäure als charakteristisch gewählt, welche festgestellt worden war, nachdem die Oxydation aufgehört hatte. In

den nächsten 100 Stdn. darf der Zuwachs an Ameisensäure nicht mehr als 1% betragen (Tab. 2). Bei der Charakterisierung der Dextrane durch

Tabelle 2. Ergebnisse der Oxydation der Dextrane mittels Kalium-metaperjodat
Molekulargewichtsbestimmungen nach *Isbell*[9]

Dextran	Molgew.	Menge der Ameisensäure in % d. Th.	Korrektion[1]	Korrigierte Menge der Ameisensäure[2] in % d. Th.
DN 105	34 600	81,4	1,4	80,0
DN 108	32 600	81,1	1,5	79,6
DN 109	83 000	76,3	0,6	75,7
DN 110	45 400	80,6	1,1	79,5
DN 112	4 100	92,0	11,7	80,3
DN 114	40 800	87,4	1,2	86,2
DN 115	215 000	88,3	0,2	88,1
DN 116	107 000	83,0	0,4	82,6
DN 117	42 800	79,2	1,1	78,1
D 28/bi	150 000	66,5	0,3	66,2
SD	31 600	89,3	1,5	87,8

[1] Korrektion nach der Beziehung $k = \frac{48000}{MG}$ (s. S. 166).

[2] Korrigierte Menge der Ameisensäure nach dem Abrechnen der Korrektion k von der gefundenen Menge der Ameisensäure.

Tabelle 3. Gegenüberstellung der Methylierungsanalyse und Oxydation der Dextrane

Dextran	Ameisensäure % d. Th.	Der Gehalt an D-Fructose in % [1]	Der Gehalt an D-Fructose in % [2]	Ameisensäure, % d. Th. korr. mit Rücksicht auf den Gehalt der D-Fructose[3] [1]	Ameisensäure, % d. Th. korr. mit Rücksicht auf den Gehalt der D-Fructose[3] [2]	Ameisensäure, % d. Th. ber. aus den Ergebnissen der Methylierungsanalyse[5]	Schema der Verzweigung
N 105	81,4	0,52	0,61	80,3	80,1	80,4	$(\vert\!-\!-\!-\!-)_n$
N 108	81,1	0,69	0,65	79,6	79,7	79,3	$(\vert\!-\!-\!-\!-)_n$
N 112	92,0	5,49	5,25	80,4	80,9	79,9	$(\vert\!-\!-\!-\!-)_n$
28/bi	66,5	—	—	—	—	68,1	$(\vert\!-)_n$
D	89,3	—	—	87,8[4]		87,6	$(\vert\!-\!-\!-\!-\!-\!-\!-\!-)_n$

[1] D-Fructose wurde kolorimetrisch bestimmt.

[2] Der Gehalt an D-Fructose wurde aus dem Reduktionsvermögen des Dextrans berechnet (s. S. 170).

[3] Berechnet aus der Beziehung $K = \frac{N - 2{,}916 \cdot F}{100 - F}$ (s. S. 170).

[4] Dieser Wert wurde berechnet durch Abrechnung der Korrektion $k = \frac{48000}{MG}$ (s. S. 166).

[5] Berechnet aus der Beziehung $N = \frac{1 + x}{2 + x} \cdot 100$ (s. S. 165).

die Menge der gebildeten Ameisensäure haben wir die Vorschläge von *Jeanes*[31, 32] übernommen.

Weil die Resultate, die wir bei Oxydationen der Dextrane bei 21°

(Methode *c*) und 14—16° (Methode *a* und *b*) gefunden haben, in guter Übereinstimmung waren, kann man annehmen, daß auch die Charakterisierung nach *Jeanes*[31, 32] verläßlich ist, obwohl ihre Bestimmungen nicht mit Resultaten der Methylierungsanalyse verglichen worden waren.

In dieser Arbeit haben wir die Resultate der Perjodatoxydation mit denen der Methylierungsanalyse konfrontiert (Tab. 3) und meistens eine

Tabelle 4. Methylierungsanalyse der Dextrane

Dextran	Molekularverhältnis der Methyläther der D-Glucose in % Tetra : Tri : Di	1 : *x* : 1[1]
DN 105	19,1 : 60,9 : 20,0	1 : 3,11 : 1
DN 108	20,1 : 58,7 : 21,3	1 : 2,84 : 1
DN 112	17,7 : 59,8 : 22,5	1 : 2,97 : 1
D 28/bi	30,8 : 36,3 : 32,9	1 : 1,11 : 1
SD	11,6 : 75,2 : 13,1	1 : 6,06 : 1

[1] Das Molekularverhältnis der Methyläther der D-Glucose wurde auf 1 : *x* : 1 umgerechnet, indem der Molekulargehalt des Trimethyläthers durch das arithmetische Mittel der Molekulargehalte an Tetra- und Dimethyläther dividiert wurde.

gute Übereinstimmung gefunden. In allen Fällen der Methylierungsanalyse (Tab. 4, 5) haben wir nach der Hydrolyse des Dextranpermethyl-

Tabelle 5. Die Genauigkeit der Bestimmungen bei der quantitativen Methylierungsanalyse

Dextran	Chromatogramm	Molekularverhältnis der Methyläther in %
DN 105	1	18,6 : 60,6 : 20,8
	2	19,6 : 61,3 : 19,2
DN 108	1	19,9 : 60,1 : 20,0
	2	20,2 : 57,2 : 22,6

äthers die Tetra-O-methyl-, Tri-O-methyl- und Di-O-methyl-D-glucose im Molekularverhältnis 1 : *x* : 1 erhalten.

Wenn man annehmen kann, daß ein Makromolekül des Dextrans nicht zweimal an derselben Anhydroglucoseeinheit verzweigt ist und daß ihr Molekulargewicht genügend hoch ist, dann muß das Verhältnis des Tetra-O-methyl- und Di-O-methyläthers der D-Glucose stets 1 : 1 betragen (siehe auch[39]). Im Falle einer doppelten Verzweigung an irgendeiner Anhydroglucoseeinheit des Moleküls des Dextrans mußte nach der Hydrolyse der entsprechende Monomethyläther der D-Glucose identifiziert werden, was bisher nie gelungen ist.

[39] *K. H. Meyer* und *H. Mark*, Makromolekulare Chemie, Akad. Verlagsges. Leipzig 1953, S. 483.

Nach einigen Angaben der Literatur[19, 40] ist das oben angegebene Verhältnis des Tetra-O-methyl- und Di-O-methyläthers der D-Glucose nicht in allen Fällen gefunden worden, und man hat die anderen Ergebnisse nicht erklärt. Nur in den Fällen, wo das gefundene Verhältnis wirklich 1:1 ist, kann man annehmen, daß die Zahl x die Anzahl der Verzweigungen des Polysacharids verläßlich erfaßt.

Aus den Ergebnissen der Methylierungsanalyse der Dextrane kann die theoretische Menge der Ameisensäure, die durch Oxydation des Dextrans mittels KJO_4 enstehen sollte, berechnet werden. Zum Beispiel gibt Dextran vom Typus

$$(\overline{\ } - - -)_n$$

nach der Methylierung und darauffolgenden Hydrolyse eine Mischung der Tetra-O-methyl-, Tri-O-methyl- und Di-O-methyl-D-Glucose in dem Verhältnis 1:3:1. Bei der Oxydation desselben Dextrans mittels KJO_4 muß man 80% der Ameisensäure $\left(\frac{4}{5} \cdot 100\right)$ erhalten, die durch Oxydation eines Systems von fünf nichtverzweigten Anhydroglucoseeinheiten entstehen würde.

Aus dem Verhältnis $1:x:1$, wobei x die Anzahl der Moleküle des Tri-O-methyläthers der D-Glucose bedeutet, kann man die Menge der Ameisensäure (in %), welche durch Oxydation desselben Dextrans mittels KJO_4 entstehen sollte, nach der Gleichung

$$N = \frac{1 + x}{2 + x} \cdot 100$$

berechnen, und umgekehrt kann man aus der gefundenen Menge Ameisensäure das x und daher auch das Verhältnis $1:x:1$ berechnen:

$$x = \frac{N}{100 - N} - 1$$

Das Verhältnis der glykosidischen $1 \rightarrow 6$-Bindungen zu allen anderen (vorwiegend $1 \rightarrow 4$) ist dementsprechend:

$$1 \rightarrow 6 : 1 \rightarrow 4 = (x + 1):1$$

Es gibt also mehrere Möglichkeiten, wie man die Dextrane charakterisieren kann:

1. Mittels Bestimmung der bei der Perjodat-oxydation gebildeten Ameisensäure[31].
2. Mittels des Verhältnisses der Bindungen $1 \rightarrow 6 : 1 \rightarrow 4$[26, 29].
3. Mittels des Verhältnisses $1:x:1$[1] (s. Tab. 6).

[40] *E. L. Hirst, L. Hough* und *J. K. N. Jones*, J. Chem. Soc. [London] **1949**, 928.

Alle diese Betrachtungen gelten aber nur dann, wenn das Molekulargewicht des Dextrans genügend hoch ist. Bei den Dextranen (bzw. deren Fraktionen) mit niedrigerem Molekulargewicht entspricht das Verhältnis der Tetra-O-methyl-, Tri-O-methyl- und Di-O-methyl-D-glucose einem Ausdruck $(y + 1):x:y$. Dies beeinflußt in solchen Fällen wesentlich die Resultate der Oxydation mittels KJO_4, da durch Oxydation der Endeinheit des Anhydroglucosesystems noch 3 Moleküle Ameisensäure mehr gebildet werden. Im Falle eines genügend hohen Molekulargewichtes des Dextrans dagegen fallen diese 3 Moleküle Ameisensäure nicht ins Gewicht.

In den Fällen der Hydrolysate mit einem kleineren Molekulargewicht (48 000 und weniger) kann aber diese Menge 4—5% des gesamten Ameisensäuregehaltes, der durch Titration gefunden war, betragen. Es ist daher

Tabelle 6. Die Möglichkeiten der Verzweigung der Dextrane

Typus	Ameisensäure % d. Th.	$1\rightarrow 6:1\rightarrow 4$	$1:x:1$
$(\overline{\vert}\!-\!-\!-\!-)_n$	80,0	4	1:3:1
$(\overline{\vert}\!-\!-\!-\!-\!-)_n$	83,3	5	1:4:1
$(\vert\!-\!-\!-\!-\!-\!-)_n$	85,7	6	1:5:1

notwendig, bei der Bestimmung der Ameisensäure im Falle eines Hydrolysates des Dextrans von dem prozentuellen Gehalt der gefundenen Ameisensäure eine Korrektion

$$k = \frac{48\,000}{MG}$$

abzuziehen, wobei MG das Molekulargewicht des benützten Dextrans bzw. dessen Fraktion ist (s. auch [41]).

Aus den oben angegebenen Betrachtungen ergibt sich, daß es meistens notwendig ist, das Molekulargewicht des studierten Dextrans zu kennen. Aus einer Reihe der Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes der Dextrane[5, 7, 9–12] haben wir eine solche, die auf dem Reduktionsvermögen der endständigen aldehydischen Gruppe des Systems der Anhydroglucoseeinheiten begründet ist, gewählt, nämlich die Methode von *Isbell*[9]. Die gefundenen Resultate findet man in Tab. 2. Aus den so gewonnenen Werten haben wir noch die notwendigen Korrektionen der Ameisensäure k berechnet (Tab. 2).

Wie man aus der Tab. 2 ersehen kann, wurden bei den studierten Dextranen in manchen Fällen zu niedrige Werte des Molekulargewichtes gefunden. Da es sich in überwiegender Menge um native Dextrane (mit

[41] *I. A. Wolff, C. L. Mehltretter, R. L. Mellies, P. R. Watson, B. T. Hofreiter, L. P. Patrick* und *C. E. Rist*, Ind. Engng. Chem. **46**, 370 (1954).

der Ausnahme von D 28/bi und SD) handelte und das Molekulargewicht demgemäß wesentlich größer sein sollte[5, 7], haben wir geprüft, ob nicht die untersuchten Proben irgendeine andere reduzierende Substanz enthalten. Es hat sich gezeigt, daß manche von den Dextranen mit gewissen Mengen an D-Fructose (z. B. DN 112 bis zu 5%) verunreinigt sind. Bei der Oxydation der D-Fructose mittels KJO_4 werden, wie wir festgestellt hatten (S. 159), 3.24 Mol Ameisensäure gebildet, und diese Menge muß wesentlich die Molekulargewichtsbestimmung, falls diese auf dem Reduktionsvermögen des Dextrans basiert, beeinflussen.

Deswegen wurde in allen nativen Dextranen die Menge der freien D-Fructose bestimmt, einerseits kolorimetrisch[42] oder andererseits indirekt durch Errechnen aus der reduzierenden Wirkung des Dextrans (S. 170). Die Resultate, die mit den beiden Methoden erzielt waren, sind in guter Übereinstimmung (Tab. 3). Für die kolorimetrische Bestimmung wurde als Standard Dextran SD, das keine freie D-Fructose enthielt, benützt.

Aus der gefundenen Menge der D-Fructose und aus der Menge der gefundenen Ameisensäure ist es möglich, ganz einfach die korrigierte Menge der Ameisensäure, die einer reinen Substanz (frei von D-Fructose) entspricht, zu errechnen. Es ist möglich, auf diese Weise eine scheinbare Nichtübereinstimmung der Ergebnisse der Oxydationsmethode und Methylierungsanalyse beim Dextran DN 112 (Tab. 3), die durch den hohen Gehalt an freier D-Fructose verursacht war, zu erklären.

Die Menge der titrimetrisch gefundenen Ameisensäure kann annähernd mittels der Korrektion k (berechnet nach *Wolff*[41]) auch dann korrigiert werden, wenn es sich um ein natives Dextran mit einem hohen Molekulargewicht handelt. Dies ist möglich durch das sehr ähnliche Reduktionsvermögen der D-Fructose und der Gentiobiose, welche von *Isbell*[9] als Standard für die Molekulargewichtsbestimmung der Dextrane benützt wurde. Beide Möglichkeiten sind in der Tab. 3 angegeben.

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit ergibt sich, daß von den Dextranen der tschechoslowakischen Produktion die als DN 114 und DN 115 bezeichneten als am wenigsten verzweigte zu betrachten sind. Die beiden Dextrane ähneln durch die Anzahl der Verzweigungen dem schwedischen Dextran SD und können praktisch appliziert werden.

Experimenteller Teil

Die benützten Substanzen hat uns das Institut für Hämatologie und Bluttransfusion zu Prag zur Verfügung gestellt. Die als DN bezeichneten Substanzen sind native Dextrane, von den Hydrolysaten ist D 28/bi tschechoslowakischer, SD schwedischer Herkunft.

[42] *C. W. Wise, R. J. Dimler, H. A. Davis* und *C. E. Rist*, Anal. Chem. **27**, 33 (1955).

Zu den Oxydationen wurde KJO_4-„Lachema" benützt; kolorimetrische Messungen wurden am Spektrophotometer Coleman, Model 11 A, durchgeführt.

Der Wassergehalt in den Dextranen wurde durch Trocknen bei 103—104° bis zum konstanten Gewicht bestimmt und lag um 12%.

Die Methylierung der Dextrane wurde mittels Dimethylsulfat nach *Stacey*[20] durchgeführt. Das Rohprodukt, das wir nach der zweiten Methylierung bekommen hatten und das durch Natriumsulfat verunreinigt war, wurde aus dem warmen Reaktionsgemisch abgesaugt und der so gewonnene Niederschlag nach dem Trocknen mit warmem Chloroform extrahiert. Aus der Lösung in Chloroform wurde das teilweise methylierte Dextran durch Petroläther gefällt und die so gewonnene Substanz weiter methyliert[20]. Die Ausbeute nach der dritten Methylierung betrug gewöhnlich 60—80%.

Das nach der dritten Methylierung mittels Dimethylsulfats gewonnene partiell methylierte Dextran wurde durch mehrere Methylierungen mittels

Tabelle 7. Abhängigkeit des Methoxylgehaltes nach der Anzahl der durchgeführten Methylierungen

Anzahl der Methylierungen	1	2	3	4	5
Methoxylgehalt in %	24,8	36,4	38,2	41,4	44,8
Anzahl der Methoxylgruppen in bezug auf eine Anhydroglucoseeinheit.....	1,6	2,4	2,5	2,7	2,95

Methylierungen 1, 2 und 3 nach der *Haworth*schen Methode[20], 4 und 5 nach *Muskat* (Methyljodid und Natrium im flüssigen Ammoniak)[43]

Methyljodids in flüssigem Ammoniak permethyliert. Die rohen Produkte wurden so gereinigt, daß eine Lösung in Chloroform fraktioniert mit Petroläther gefällt und die sich zuerst abscheidenden Ammoniumsalze durch Zentrifugieren beseitigt wurden. Aus der klaren Lösung in Chloroform-Petroläther wurde dann mit einem Überschuß von Petroläther das permethylierte Dextran gefällt. Die gewonnenen Produkte wurden über Phosphorpentoxyd im Vak. bei 80° getrocknet. Durchschnittlich haben wir Produkte mit 44,5% (ber. 45,6%) Methoxyl gewonnen.

Bei dem Dextran D 28/bi wurde die Abhängigkeit des Methoxylgehaltes von der Zahl der durchgeführten Methylierungen verfolgt (s. Tab. 7).

Die Hydrolyse der Methyläther der Dextrane wurde nach den Angaben von *Hirst*[40] durchgeführt. In den Hydrolysaten haben wir 2,3,4,6-Tetra-O-methyl-D-glucose, 2,3,6-Tri-O-methyl-D-glucose und 2,3(?)-Di-O-methyl-D-glucose papierchromatographisch identifiziert.

Oxydation der Dextrane

Methode *a*:

Eine genau gewogene Menge Dextran (ungefähr 1 g, 0,006 Mol) wurde in 200 ml dest. Wasser gelöst bzw. suspendiert und die Flüssigkeit nach der Zugabe von 4,2 g KJO_4 (0,018 Mol) auf 250 ml aufgefüllt. Ein Teil des

[43] *I. Muskat*, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 693, 2449 (1934).

Kalium-metaperjodats blieb unter diesen Bedingungen ungelöst. Die Reaktionsflüssigkeit wurde von Zeit zur Zeit geschüttelt und im Dunkeln bei 14—16° aufbewahrt. In bestimmten Intervallen wurden 25 ml abpipettiert, immer je 2 ml Äthylenglycol zugegeben und, nachdem der Überschuß des KJO_4 beseitigt war (etwa nach 50 Min.), die Ameisensäure titrimetrisch mittels 0,1 n KOH bestimmt (Phenolphthalein). Der Verbrauch der Laugelösung betrug gegen 5 ml.

Methode *b*:

Etwa 0,1 g (0,0006 Mol) Dextran wurden in 50 ml dest. Wasser gelöst bzw. suspendiert und die Reaktionsflüssigkeit nach Zugabe von 0,42 g KJO_4 (0,0018 Mol) im Dunkeln bei 14—16° unter Umschütteln aufbewahrt. Nach 450 Stdn. wurden 2 ml Äthylenglycol zugegeben und die Ameisensäure wie oben bestimmt.

Methode *c*:

0,5 g (0,003 Mol) Dextran wurden in 400 ml dest. Wasser gelöst bzw. suspendiert und nach Zugabe von 2,1 g (0,009 Mol) KJO_4 auf 500 ml aufgefüllt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde im Thermostat bei 21° stehen gelassen und die Ameisensäure wie oben bestimmt.

Ergebnisse in der Tab. 8.

Tabelle 8. Oxydation der Dextrane mit Hilfe der Methode *c* durch Kalium-metaperjodat bei 21°

Dextran	DN 105	DN 108	DN 112	SD
Ameisensäure % d. Th.	81,8	83,0	98,2	91,1

Oxydation der Mono- und Oligosaccharide

Eine gewogene Menge des Sacharids wurde in dest. Wasser gelöst und KJO_4 zugegeben. Es wurden stets dieselben Bedingungen, wie bei den Oxydationen der Dextrane angegeben, eingehalten. Gleichzeitig mit jeder Oxydation wurde ein Blindversuch unter denselben Bedingungen, aber ohne Dextran durchgeführt.

Ergebnisse in der Tab. 1.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes

Das Molekulargewicht wurde nach *Isbell*[9] bestimmt. Bei den Hydrolysaten mit niedrigerem Molekulargewicht wurde die Einwaage erniedrigt und eine größere Menge des Oxydationsmittels zugegeben.

Ergebnisse in der Tab. 2.

Die Bestimmung der freien D-Fructose

a) chromatographisch:

Etwa 0,5 g Dextran wurden durch 30 Min. Erhitzen mit 25 ml 70proz. Äthylalkohols extrahiert. Der äthanolische Extrakt wurde nach dem Eindicken gleichzeitig mit einer D-Fructoselösung von bestimmter Konzentration chromatographiert (Whatmann Nr. 4). Nach der Sichtbarmachung mit $AgNO_3$ wurde der Gehalt an D-Fructose aus der Größe der beiden Flecke abgeschätzt.

b) kolorimetrisch[41]:

Die Bestimmung wurde mit dem Spektrophotometer Coleman, Modell 11 A, Filter PC 4, Länge der Absorptionsschicht 16 mm, $\lambda = 550$ mμ durchgeführt. Das schwedische Dextran wurde zum Vergleich benützt.

c) durch Errechnen aus dem Reduktionsvermögen des Dextrans nach der Beziehung:

$$F = \frac{0{,}136 \cdot V}{E} \cdot 100$$

F ist der Gehalt der D-Fructose in Prozenten,
0,136 ist das Reduktionsäquivalent der D-Fructose,
V der Verbrauch an 0,005 n $Na_2S_2O_3$ nach *Isbell*[9],
E die Einwaage des Dextrans in Milligramm.

Die korrigierte Menge der Ameisensäure kann man aus dem bekannten Gehalt an D-Fructose und der bekannten Menge der Ameisensäure (titrimetrisch bestimmt) errechnen nach der Beziehung

$$K = \frac{N - 2{,}916 \cdot F}{100 - F}$$

N ist die Ameisensäuremenge, bestimmt nach *Jeanes*[26],
K ist die korrigierte Menge der Ameisensäure in Prozenten, umgerechnet auf reines Dextran,
F ist der Gehalt an D-Fructose (in Prozenten) in dem untersuchten Dextran.

Die Autoren danken hier den Herren Dr. *L. Lacko* und *Dr. J. Málek* aus dem Institut für Hämatologie und Bluttransfusion für die Muster der Dextrane, den beiden Herren sowie Herrn Dr. *B. Sedláček* aus dem Chemischen Institut der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften für wertvolle Diskussionen und Bemerkungen, weiter der Frau *J. Dvořáková* aus dem Institut für Hämatologie und Bluttransfusion für die Durchführung einiger Bestimmungen.

Über die roten Anile. 1. Mitt.

Darstellung von α-(p-Dimethylaminophenylimino)-β-keto-δ-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-valeriansäurenitril und dessen niedrigeren Homologen

Von

J. Michalský und **L. Sadílek**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Masaryk-Universität in Brünn

(Eingegangen am 21. Januar 1959)

Durch Anwendung der von *F. Kröhnke*[1] ausgearbeiteten Methode zur Darstellung von α-Keto-carbonsäuren konnte man über die roten Anile VIII die entsprechenden α-Keto-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-alkancarbonsäuren (IX, XI) gewinnen. Die erfolgreich durchgeführte Synthese des α-(p-Dimethylaminophenylimino)-β-keto-δ-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-valeriansäurenitrils (VIIIc) läßt auch die geplante Synthese von α-(p-Dimethylaminophenylimino)-β-keto-δ-[2,3,4,4′-tetramethoxydiphenylyl-(6)]-valeriansäurenitril und der entsprechenden α-Keto-säure (V, [H statt Br]) als hoffnungsvoll erscheinen.

Den in der letzten Zeit mit vollem Erfolg abgeschlossenen Arbeiten über den totalsynthetischen Aufbau des Colchinolmethyläthers (III)[2] gingen auf dasselbe Ziel gerichtete, aber ergebnislose Versuche von *Barton*, *Cook*, *Loudon* und *McMillan*[3] voraus. Die erwähnten Autoren haben versucht, die Ringverknüpfung des β-[2,3,4,4′-Tetramethoxy-5-brom-diphenylyl-(6)]-propionsäurechlorids (I a) zum Tetramethoxy-brom-cyclo-

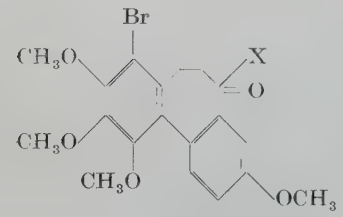
[1] *F. Kröhnke*, Chem. Ber. **80**, 298 (1947).

[2] *G. L. Buchanan*, *J. W. Cook*, *J. D. Loudon* und *L. MacMillan*, Nature **162**, 692 (1948); *J. W. Cook*, *J. Jack* und *J. D. Loudon*, Chem. and Ind. **1950**, 650; *J. W. Cook*, *J. Jack*, *J. D. Loudon*, *G. L. Buchanan* und *L. MacMillan*, J. Chem. Soc. [London] **1951**, 1397; *H. Rapoport*, *A. R. Williams* und *M. E. Cisney*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3324 (1950), **73**, 1414 (1951); *H. Rapoport*, *R. H. Allan* und *M. E. Cisney*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 670 (1955).

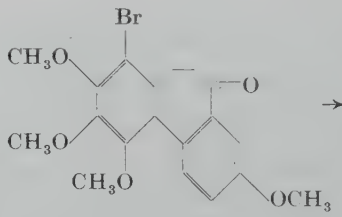
[3] *N. Barton*, *J. W. Cook*, *J. D. Loudon* und *J. MacMillan*, J. Chem. Soc. [London] **1949**, 1079.

heptadienon (II) durchzuführen. Statt II bildete sich aber bei einer Reaktion, die mit einem Platzwechsel des Bromatoms verbunden war, das 5,6,7-Trimethoxy-4-(4′-methoxy-3′-bromphenyl)-indanon-(1) (IV).

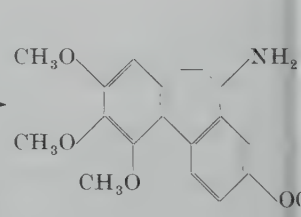
Wegen der leichten Zugänglichkeit der β-[2,3,4,4′-Tetramethoxydiphenylyl-(6)]-propionsäure[4a] (I b, [H statt Br]) scheint es uns angebracht, an die Bestrebungen von *Barton* und seinen Mitarbeitern anzuknüpfen und zu versuchen, mittels einer ähnlich gebauten und ebenso reaktionsfähigen Substanz die erwünschte Ringverknüpfung zu erzwingen. Da sich die α-Keto-carbonsäuren bzw. ihre Ester in ähnlichen Fällen als reaktionsfreudig genug erwiesen haben, hat sich unsere Aufmerksamkeit in erster Linie auf die α-Keto-γ-[2,3,4,4′-tetramethoxy-5-bromdiphenylyl-(6)]-buttersäure (I c) gerichtet. Durch den im Reaktionsschema angedeuteten Ringschluß glauben wir zu der Tetramethoxy-bromdibenzcycloheptatriencarbonsäure (V) zu gelangen.



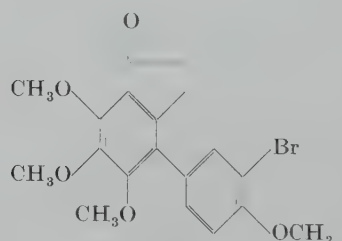
Ia: X = Cl
Ib: X = OH
Ic: X = COOH



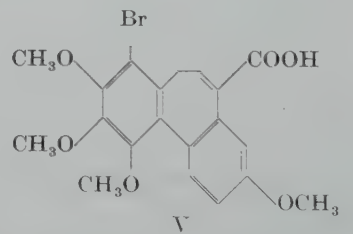
II



III



IV



V

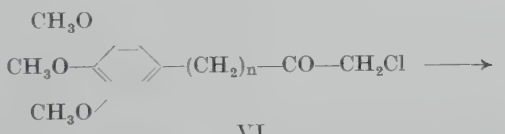
Zum Aufbau der α-Ketosäure I c aus I b haben wir die Methode von *Kröhnke*[1] in Aussicht genommen. Um die Anwendungsmöglichkeiten dieser Methode für den gegebenen Fall zu prüfen, haben wir vorerst einige vorbereitende Versuche an einfacheren Modellsubstanzen durchgeführt. Über diese Versuche, die zur Synthese von einigen α-(p-Dialkylamino-

[4a] *J. W. Cook, G. T. Dickson, J. Jack, J. D. Loudon, J. McKeown, J. MacMillan* und *W. F. Williamson*, J. Chem. Soc. [London]. **1950**, 139. — [b] *H. R. Frank, P. E. Fanta* und *D. S. Tarbell*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2314 (1948).

phenylimino)-β-keto-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-alkancarbonsäurenitrilen und den entsprechenden α-Keto-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-alkancarbonsäuren geführt haben, wird in der vorliegenden Arbeit berichtet.

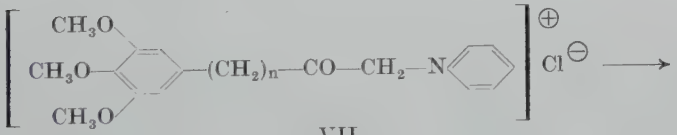
Bei der Einwirkung von p-Nitrosodimethyl- bzw. -diäthylanilin und Natriumcyanid auf das 3,4,5-Trimethoxyphenacylpyridiniumchlorid (VII a) bei mäßig erhöhter Temperatur konnte man in hohen Ausbeuten die α-(p-Dialkylaminophenylimino)-β-keto-β-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-propionsäurenitrile (VIII a und d) gewinnen. Die beiden Nitrile lassen sich durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure leicht zu der 3,4,5-Trimethoxyphenylglyoxylsäure (IX a) spalten, die in Form des 2,4-Dinitrophenylhydrazons und des 2-Hydroxy-3-(3′,4′,5′-trimethoxyphenyl)-chinoxalins charakterisiert wurde.

Auf ähnliche Weise konnte man über das 1-Chlor-3-(3′,4′,5′-trimethoxyphenyl)-propanon-(2) (VI b) und weiter über dessen Pyridiniumsalz (VII b) zu dem α-(p-Dimethylaminophenylimino)-β-keto-γ-(3,4,5-trimethoxy-phenyl)-buttersäurenitril (VIII b) gelangen. Ebenso verlief die Darstellung des α-(p-Dimethylaminophenylimino)-β-keto-δ-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-valeriansäurenitrils (VIII c), dessen erfolgreiche Synthese im Hinblick auf die oben diskutierten Möglichkeiten des Aufbaues von α-Keto-γ-[2,3,4,4′-tetramethoxy-5-brom-diphenylyl-(6)]-buttersäure von entscheidender Bedeutung war, ohne Schwierigkeiten.



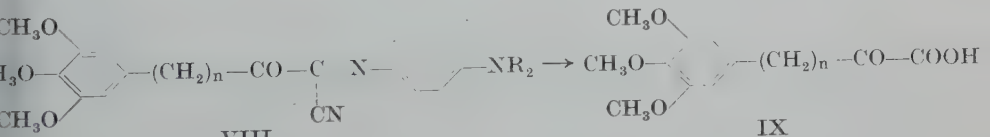
VI

a: n = 0 b: n = 1 c: n = 2



VII

a: n = 0 b: n = 1 c: n = 2



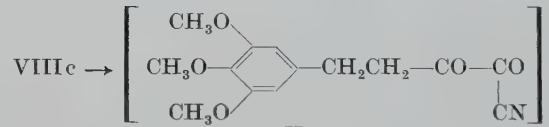
VIII

a: n = 0, R = CH_3
b: n = 1, R = CH_3
c: n = 2, R = CH_3
d: n = 0, R = C_2H_5

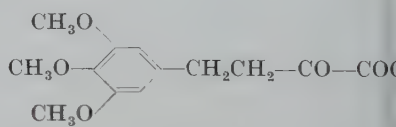
IX

a: n = 0
b: n = 1

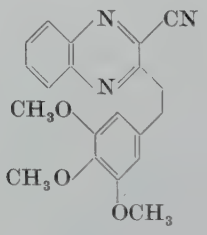
Die Ausgangssubstanz zur Synthese des Nitrils VIII c, das 1-Chlor-4-(3′,4′,5′-trimethoxyphenyl)-butanon-(2) (VI c), wurde in üblicher Weise über das entsprechende Pyridiniumsalz (VII c) zum Nitril umgewandelt. Nach der vorsichtigen Spaltung des Nitrils VIII c mit 15proz. Chlorwasserstoffsäure wurde eine ölige Substanz isoliert, deren Verbrennungswerte zwar der angenommenen Zusammensetzung der α-Keto-γ-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-buttersäure entsprachen, die aber weder mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin noch mit o-Phenylendiamin in Reaktion trat. Daß aber trotzdem die Spaltung des Nitrils VIII c normal verläuft und daß die α-Keto-γ-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-buttersäure (XI) wenigstens vorübergehend entstehen muß, konnte man durch die Kondensation des bei der Spaltung auftretenden labilen Zwischenproduktes X mit o-Phenylendiamin zum 2-[β-(3′,4′,5′-Trimethoxyphenyl)-äthyl]-chinoxalin-3-carbonsäurenitril (XII) beweisen[1, 5]. Auf Grund dieser Versuchsergebnisse ist man zur Ansicht gelangt, daß die α-Keto-γ-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-buttersäure (XI) sehr wahrscheinlich einem raschen intramolekularen Ringschluß unter Bildung des entsprechenden Indanderivates XIII unterliegt. Der strenge Beweis dieses Vorganges soll in einer späteren Mitteilung erbracht werden.



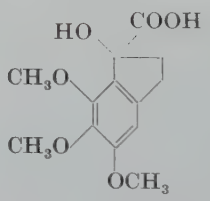
X



XI



XII



XIII

Experimenteller Teil

3,4,5-Trimethoxy-ω-chloracetophenon: Das aus 50 g 3,4,5-Trimethoxybenzoesäure auf übliche Weise[6] dargestellte Säurechlorid wurde langsam

[5] *J. Michalský, J. Borkovec* und *J. Hadáček*, Chem. listy **49**, 1379 (1955); *J. Michalský*, J. prakt. Chem; im Druck.

[6] *K. H. Slotta* und *G. Szyszka*, J. prakt. Chem. **137**, 339 (1933). Ber. dtsch. Chem. Ges. **67**, 1106 (1934).

zu einer auf $-10°$ abgekühlten ätherische Diazomethanlösung zugetropft[7, 8]. Nach einigem Stehen schieden sich 27 g des kristallinen 3,4,5-Trimethoxy-ω-diazoacetophenons[7, 8] aus. Das Diazoketon wurde von der Lösung abgetrennt und zu der *Wolff*schen Umlagerung zum 3,4,5-Trimethoxyphenylessigsäureamid[8] benutzt. Die verbleibende Lösung wurde zur Trockne abgedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen und mit Chlorwasserstoff bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung behandelt. Die ätherische Lösung wurde dann mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und eingeengt. Aus der Lösung kristallisierten 22,7 g des rohen 3,4,5-Trimethoxy-ω-chloracetophenons aus, das, aus Äther oder Methanol umgelöst, weiße Nadeln vom Schmp. 86—87° bildet (VIa).

$C_{11}H_{13}ClO_4$ (244,7). Ber. C 54,00, H 5,35. Gef. C 53,34, H 6,16.

3,4,5-Trimethoxyphenacyl-pyridiniumchlorid (VII a): 15 g 3,4,5-Trimethoxy-ω-chloracetophenon wurden mit 30 ml trockenem Pyridin übergossen und die Lösung kurze Zeit auf 60° erhitzt. Nach dem Abkühlen begann die Kristallabscheidung des Pyridiniumsalzes; sie wurde durch Ätherzugabe beendet. Ausb. 19,7 g fast reinen Produktes (98% d. Th.). Aus Äthanol-Äther umgelöst bildet das Pyridiniumsalz farblose Kristalle vom Schmp. 222,5—223°.

$C_{16}H_{18}ClNO_4$ (323,7). Ber. N 4,17. Gef. N 4,01.

α-(p-Dimethylaminophenylimino)-β-keto-β-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-propionsäurenitril *(VIII a)*: Die vereinigten, auf 40—50° erhitzten Lösungen von 7 g p-Nitrosodimethylanilin in 75 ml Äthanol und 4,6 g Natriumcyanid in 50 ml Wasser wurden unter heftigem Umrühren in die Lösung von 15 g 3,4,5-Trimethoxyphenacylpyridiniumchlorid in 100 ml Äthanol rasch eingetragen. Nach der Vereinigung der Lösungen färbte sich das Reaktionsgemisch augenblicklich blutrot und kurze Zeit danach begann sich das rote Anil abzuscheiden. Nach 10 Min. wurde dem Gemisch Wasser zugefügt, das Anil abgesaugt, zuerst gut mit Wasser und dann mit verd. Äthanol gewaschen und getrocknet. Ausb. 15,1 g (89% d. Th.). Nach dem Umlösen aus Benzol-Äthanol (3:2) konnte man monokline Blättchen von granatroter Farbe mit grünem oberflächlichen Metallglanz gewinnen. Schmp. 184,5°.

$C_{20}H_{21}N_3O_4$ (367,4). Ber. C 65,38, H 5,76, N 11,44.
Gef. C 64,88, H 6,03, N 11,18.

α-(p-Diäthylaminophenylimino)-β-keto-β-(3,4,5-trimethoxyphenyl-)-propionsäurenitril (VIII d): Zu der auf 50° erhitzten Lösung von 5 g 3,4,5-Trimethoxyphenacylpyridiniumchlorid in 50 ml Äthanol wurde unter stetem Umrühren das Gemisch der ebenfalls auf 50° erhitzten Lösungen von 3,5 g p-Nitrosodiäthylanilin in 30 ml Äthanol und 1,8 g Natriumcyanid in 20 ml Wasser zugefügt. Das ausgeschiedene rote Anil wurde aus Benzol-Äthanol umkristallisiert. Es bildet große rote monokline Prismen mit violettem Metallglanz vom Schmp. 131—131,5°. Ausb. 85% d. Th.

$C_{22}H_{25}N_3O_4$ (395,5). Ber. C 66,81, H 6,37, N 10,62.
Gef. C 66,25, H 6,30, N 10,52.

---

[7] *W. N. Howell* und *A. Robertson*, J. Chem. Soc. [London] **1936**, 587; *W. Baker, W. M. Morgans* und *R. Robinson*, J. Chem. Soc. [London] **1933**, 374.

[8] *K. Banholzer, T. W. Campbell* und *H. Schmid*, Helv. Chim. Acta **35**, 1577 (1952); *K. H. Slotta* und *J. Müller*, Z. physiol. Chem. **238**, 14 (1936).

3,4,5-Trimethoxyphenylglyoxylsäure (IX a): 1 g des roten Anils VIII a wurde mit 5 ml konz. Salzsäure übergossen und das Gemisch 10 Min. lang auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die Lösung entfärbte sich infolge Zersetzung des roten Anils, gleichzeitig kam es zur Abscheidung der α-Ketosäure in langen farblosen Nadeln. Ausb. 500 mg (76,5% d. Th.). Die 3,4,5-Trimethoxyphenylglyoxylsäure wurde durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt. Schmp. 150—151°. *Mauthner*[9] gibt den Schmp. 155 bis 156° an.

$C_{11}H_{12}O_6$ (240,2). Ber. 55,01 C, H 5,03. Gef. C 55,15, H 5,13.

Das *2,4-Dinitrophenylhydrazon* dieser α-Ketosäure bildet, aus Äthanol umkristallisiert, orangegelbe Nadeln vom Schmp. 207,5°.

$C_{17}H_{16}N_4O_9$ (420,3). Ber. N 13,33. Gef. N 13,63.

Das *2-Hydroxy-3-(3′,4′,5′-trimethoxyphenyl)-chinoxalin* bildet aus verd. Äthanol schwach gelbliche Nädelchen vom Schmp. 239°.

$C_{17}H_{16}N_2O_4$ (312,3). Ber. N 8,97. Gef. N 9,11.

1-Chlor-3-(3′,4′,5′-trimethoxyphenyl)-propanon-(2) (VI b): Das ölige 1-Diazo-3-(3′,4′,5′-trimethoxyphenyl)-propanon-(2)[10] (9 g) wurde in 200 ml Äther gelöst und in die Lösung so lange Chlorwasserstoff eingeleitet, bis die Stickstoffentwicklung nachließ. Die äther. Lösung wurde mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und der Äther unter vermindertem Druck abdestilliert. Der kristalline Rückstand (7,2 g) wurde aus Methanol umkristallisiert. Das Chlorketon bildet weiße Nadeln vom Schmp. 76,5—77°. *Cook* und Mitarb.[11] geben den Schmp. 75° an.

$C_{12}H_{15}ClO_4$ (258,7). Ber. C 55,71, H 5,84. Gef. C 55,97, H 5,85.

α-(p-Dimethylaminophenylimino)-β-keto-γ-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-buttersäurenitril (VIII b): 1,5 g des 1-Chlor-3′,4′,5′-trimethoxyphenyl-propanons-(2) (VI b) wurden in 10 ml Pyridin gelöst und die Lösung 15 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Das überschüssige Pyridin wurde dann unter vermindertem Druck abdestilliert und der ölige Rückstand mit einem Gemisch der mäßig erwärmten Lösungen von 0,6 g Natriumcyanid in 10 ml Wasser und 0,9 g p-Nitrosodimethylanilin in 30 ml Äthanol übergossen. Das Reaktionsgemisch wurde augenblicklich tiefrot. Das zuerst ölig ausgeschiedene rote Anil verfestigte sich bald. Die Ausbeute des rohen Produktes betrug 0,7 g (31,6% d. Th., bezogen auf das Chlorketon VI b). Nach Umlösen aus Benzol-Äthanol (1:1) bildet das Anil VIII b violettrote Nadeln vom Schmp. 223,5—224,5°.

$C_{21}H_{23}N_3O_4$ (381,4). Ber. C 66,13, H 6,08, N 11,02.
Gef. C 65,98, H 5,94, N 10,99.

3,4,5-Trimethoxyphenylbrenztraubensäure (IX b): Die Spaltung des Nitrils VIII b durch verd. Chlorwasserstoffsäure in Aceton führte zur Ketosäure IX b, die sich nach dem Verjagen des Acetons in Kristallen abschied. Aus

[9] *F. Mauthner*, Ber. dtsch. Chem. Ges. **41**, 921, 3662 (1908).

[10] *J. Hadáček, J. Michalský* und *L. Macholán*, Chem. listy **49**, 271 (1955).

[11] *J. W. Cook, W. Graham, A. Cohen, R. W. Lapsley* und *C. A. Lawrence*, J. Chem. Soc. [London] **1944**, 322.

Benzol umgelöst, bildet sie farblose Nadeln, die im Einklang mit den Literaturangaben bei 167—168° schmolzen[9, 13].

β-(3,4,5-Trimethoxyphenyl)-propionsäure: Das aus 11 g des 1-Diazo-3-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-propanons-(2) durch *Wolff*sche Umlagerung dargestellte β-(3,4,5-Trimethoxyphenyl)-propionsäureamid wurde in 100 ml Methanol mit der Lösung von 10 g Kaliumhydroxyd in 50 ml Wasser 6 Stdn. gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit verd. Schwefelsäure angesäuert, das abgeschiedene Natriumsulfat abgetrennt, die Lösung stark eingeengt, mit Kalilauge neutralisiert und vorsichtig wiederum angesäuert. Die kristalline Säure bildet, aus heißem Wasser umgelöst, farblose Nadeln vom Schmp. 104°. Ausb. 3 g (28,3% d. Th., bezogen auf das Diazoketon). In der Literatur werden die Schmelzpunkte 100—101°[12], 100—102°[11], bzw. 104°[4b] angegeben.

$C_{12}H_{16}O_5$ (240,3). Ber. C 59,98, H 6,71. Gef. C 60,26, H 6,88.

1-Chlor-4-(3′,4′,5′-trimethoxyphenyl)-butanon-(2) (VI c): 5,4 g der gut getrockneten β-(3,4,5-Trimethoxyphenyl)-propionsäure wurden in 100 ml Benzol, welchem 5 ml Thionylchlorid und einige Tropfen trockenen Pyridins zugesetzt waren, gelöst. Nach 40stdg. Stehen bei 15° wurde die Lösung 3 Stdn. lang auf 65° erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das ölige Säurechlorid in 100 ml Äther gelöst, die Lösung auf 10° abgekühlt und langsam und unter stetem Umrühren der auf 10° abgekühlten äther. Diazomethanlösung (dargestellt aus 8 g Nitrosomethylharnstoff) zugetropft. Nach 12stdg. Stehen bei Zimmertemp. wurde die Lösung filtriert und der Äther unter vermindertem Druck abdestilliert. Das ölige Diazoketon wurde in 100 ml Äther gelöst und durch die Lösung Chlorwasserstoff bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung geleitet. Nach 2stdg. Stehen wurde die äther. Schicht von dem ausgeschiedenen Öl abgetrennt, gut mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und stark eingeengt. Nach einigem Stehen im Eisschrank kristallisierten 4,8 g des Chlorketons in weißen Nadeln. Das 1-Chlor-4-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-butanon-(2) (VI c) bildet, erneut aus Äther umgelöst, farblose Kristalle vom Schmp. 74—74,5°.

$C_{13}H_{17}ClO_4$ (272,7). Ber. C 57,26, H 6,28. Gef. C 57,67, H 6,41.

α-(p-Dimethylaminophenylimino)-β-keto-δ-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-valeriansäurenitril (VIII c): Das aus 4 g 1-Chlor-4-(3′,4′,5′-trimethoxyphenyl)-butanon-(2) auf übliche Weise dargestellte Pyridiniumchlorid wurde mit den vereinigten, auf 40° erhitzten Lösungen von 1,5 g Natriumcyanid in 10 ml Wasser und 2,2 g p-Nitrosodimethylanilin in 25 ml Äthanol übergossen. Aus der tiefroten Lösung begann sich fast augenblicklich das rote Anil abzuscheiden. Nach 30 Min. wurde Wasser zugegeben, das Anil abgesaugt und gut mit verd. Äthanol gewaschen. Ausb. 4,7 g (81% d. Th., bezogen auf das Chlorketon VI c). Nach dem Umlösen aus Benzol-Äthanol wurde das Nitril VIII c in feinen orangeroten Nadeln vom Schmp. 156–156,5° gewonnen.

$C_{22}H_{25}N_3O_4$ (395,3). Ber. C 66,81, H 6,37, N 10,62.
Gef. C 67,43, H 6,44, N 10,68.

2-[β-(3′,4′,5′-Trimethoxyphenyl)-äthyl]-chinoxalin-3-carbonsäurenitril (XII): 500 mg VIII c wurden zusammen mit 150 mg des o-Phenylendiamins in 20 ml Essigsäure mit einigen Tropfen konz. Salzsäure 10 Min. lang auf dem

[12] *F. Benington, R. D. Morin* und *L. C. Clark* jr., J. org. Chemistry **21**, 1545 (1956).

[13] *W. Baker* und *R. Robinson*, J. Chem. Soc. [London] **1929**, 152.

siedendem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde Wasser zugegeben. Es schied sich sofort das Nitril XII aus, das, aus Äthanol (mit Aktivkohle) umgelöst, gut entwickelte Prismen vom Schmp. 165—167° bildet.

$C_{20}H_{19}N_3O_3$ (349,4). Ber. C 68,75, H 5,48, N 12,03.
Gef. C 68,43, H 5,14, N 12,25.

α-Keto-γ-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-buttersäure (XI) bzw. 3-Hydroxy-4,5,6-trimethoxy-indan-3-carbonsäure (XIII): 500 mg des reinsten VIII c wurden mit 20 ml 15proz. Chlorwasserstoffsäure übergossen. Nach halbstündigem Umschütteln ging das Anil vollständig in Lösung, die noch weitere 10 Min. bei 40° gehalten wurde. Das Gemisch wurde abgekühlt und die ausgeschiedene Substanz erschöpfend mit Äther extrahiert. Die äther. Lösung wurde gut mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet, kurz mit Aktivkohle behandelt und der Äther unter vermindertem Druck verjagt. Der ölige Rückstand wurde gut getrocknet und analysiert.

$C_{13}H_{16}O_6$ (268,3). Ber. C 58,20, H 6,01. Gef. C 58,42, H 5,80.

Über den Einfluß des Lösungsmittels auf organische Reaktionen

Der Einfluß der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels auf das Verhältnis des Ortho- zum Paraisomeren bei der Nitrierung des Phenols

Von

J. Podkówka und **A. Tarnawski**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Gleiwitz

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 18. Dezember 1958)

Es wurde Phenol mit gasförmigem NO_2 in organischen Lösungsmitteln und wäßrigen Lösungen mit verschiedenen Dielektrizitätskonstanten nitriert. Es wurde festgestellt, daß mit Ansteigen der Dielektrizitätskonstante die relative Menge an Paraisomerem in den Reaktionsprodukten zunimmt. Ferner versuchte man, die funktionelle Abhängigkeit zwischen dem „summarischen Dipolmoment" der Reaktionsprodukte und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels festzustellen.

Einleitung

Im Verlauf der letzten Jahre wurde in hunderten Arbeiten Erfahrungsmaterial über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit von chemischen Reaktionen gesammelt. Trotzdem fehlt auch weiterhin eine eindeutige und erschöpfende Kenntnis der Verknüpfung dieses Einflusses mit solchen Eigenschaften des Lösungsmittels, wie Dielektrizitätskonstante, Dipolmoment oder Viskosität. Nicht ausreichend wurde auch der steuernde Einfluß des Lösungsmittels bei Reaktionen behandelt, in deren Verlauf gleichzeitig verschiedene, meistens isomere Produkte entstehen können, z. B. o- und p-Substitution bei aromatischen Verbindungen.

In einer der ersten systematischen Arbeiten über dieses Thema[1]

[1] *A. Michael* und *H. Hibbert*, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1080 (1908).

wurde die enolisierende Wirkung von 16 verschiedenen Lösungsmitteln auf Dibenzoylacetylmethan untersucht sowie ihr Einfluß auf das Gleichgewicht zwischen Enol- und Ketonformen erforscht. Die Autoren gelangten zu dem Schluß, daß die isomerisierende Kraft des Lösungsmittels nicht konstant ist, sondern vom Charakter des chemischen Desmotrops abhängt. *M. Busch* und *K. Schulz*[2] stellen fest, daß das Lösungsmittel einen beträchtlichen Einfluß hat nicht nur auf die Geschwindigkeit der katalytischen Reduktion von Nitroverbindungen, sondern auch auf das Endprodukt. So ergibt z. B. in Äthylalkohol reduziertes Nitrobenzol fast ausschließlich Azoxybenzol, während man mit Methylalkohol unter gleichen Bedingungen Azobenzol erhält. Dieser Einfluß hängt offensichtlich mit der Dielektrizitätskonstante des Mediums zusammen, denn ein entsprechend verdünnter Äthylalkohol verhält sich wie Methylalkohol. Bedauerlicherweise führte man keine Reduktionen in anderen Lösungsmitteln durch, was jegliche allgemeinen Schlußfolgerungen, wenn auch nur für die untersuchten Reaktionen, unmöglich macht.

Andererseits wurde bei der Erforschung der Rolle eines Lösungsmittels bei der *Friedel-Crafts*-Reaktion[3] festgestellt, daß das Lösungsmittel nur einen geringen Einfluß auf das Verhältnis der Isomeren ausübt, dafür einen relativ großen auf die Gesamtausbeute.

Wir haben begonnen, den steuernden Einfluß von Lösungsmitteln auf eine ganze Reihe von Reaktionen systematisch zu untersuchen mit der Absicht, wenn dies erreichbar ist, irgendwelche allgemeinen Gesetzmäßigkeiten zu finden und theoretisch die Rolle des Lösungsmittels zu begründen.

Als erste Reaktion wählten wir die Nitrierung von Phenol. Diese Reaktion verläuft leicht und schnell, ihr Substrat ist in allen gewählten Lösungsmitteln leicht löslich, und die Produkte lassen sich verhältnismäßig leicht trennen und analysieren. Bei Anwendung von Nitriersäure ($H_2SO_4 + HNO_3$) erfolgt die Nitrierung in Wasserphase sowohl im Falle eines homogenen wie auch eines heterogenen Gemisches[4].

Deshalb hat *F. Arnall*[5] beim Nitrieren von Phenol mit 10% Salpetersäure unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel keine Unterschiede in der Menge von *o*- und *p*-Nitrophenol feststellen können. Wenn jedoch die Reaktion nur in flüssiger Phase erfolgt, also im Falle des Nitrierens von Phenol, das im gegebenen Lösungsmittel gelöst wird, mit gasförmigem NO_2, dann übt dieses Lösungsmittel einen bedeutenden steuernden Einfluß aus[6].

[2] *M. Busch* und *K. Schulz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **62** B, 1458 (1929).
[3] *A. Eitel* und *R. Fialla*, Mh. Chem. **79**, 112 (1948).
[4] *J. A. Hetherigton* und *I. Masson*, J. Chem. Soc. [London] **1933**, 105.
[5] *F. Arnall*, J. Chem. Soc. [London] **125**, 811 (1924).
[6] *L. Monti*, *V. Martello* und *F. Valente*, Gazz. chim. ital. **66**, 31 (1936).

Experimenteller Teil

Reagenzien: Phenol, chemisch rein (Handelspräparat) wurde zweimal destilliert. Fraktionen in den Grenzen von 181,5 –182,5 ergebend. Erstarrungstemperatur: 42,7° C. Alle Lösungsmittel wurden getrocknet, destilliert und erneut in der in Tab. 1 angegebenen Weise getrocknet. Nitromethan

Tabelle 1

Lfd. Nr.	Lösungsmittel	Siedeintervall	n_D^{20} exper.	n_D^{20} Lit.	Entwässert mit
1.	CCl_4	75,8— 76,0	1,4608	1,4604	Silikagel
2.	C_6H_6	79,0— 79,2	1,5007	1,5012	Silikagel
3.	Benzin	87,0—100,0	—	—	Silikagel
4.	$(C_2H_5)_2O$	33,9— 34,2	1,3540	1,3527	Silikagel
5.	$CHCl_3$	60,1— 60,4	1,4457	1,4461	Silikagel
6.	CH_3COOH	117,8—118,3	1,3731	1,3715	$CaSO_4$
7.	$(CH_3)_2CO$	55,7— 55,8	1,3601	1,3602	$CaSO_4$
8.	CH_3CN	59,2— 59,7	—	—	$CaSO_4$
9.	CH_3NO_2	100,2—100,5	1,3820	1,3815	Silikagel
10.	HCOOH	104,5—105,5	1,3710	1,3714	$CaSO_4$
11.	H_2O				
12.	n-$C_5H_{11}OH$	136,1—136,8	1,4115	1,4100	$CaSO_4$
13.	n-C_3H_7OH	95,7— 95,9	1,3858	1,3856	$CaSO_4$
14.	C_2H_5OH	77,5— 77,7	1,3639	1,3614	$CaSO_4$
15.	CH_3OH	64,0— 64,2	1,3419	1,3305	$CaSO_4$

wurde nach *A. J. Vogel* (Text-Book of Practical Organic Chemistry) dargestellt. Für alle Lösungsmittel wurde die Reinheit durch den Brechungskoeffizienten orientierend bestimmt. Durch Abkühlung des gasförmigen NO_2 auf — 10° C erhielt man flüssiges NO_2, das mit Silikagel getrocknet wurde.

Nitrierung

In dem Gefäß 1 (Abb. 1) wurden 2 g Phenol in 60 ml Lösungsmittel aufgelöst. Das Gefäß wurde verschlossen und in einen Thermostaten gestellt. Nachdem die Temperatur der Lösung 14° C erreicht hatte, wurden in den Kolben 2 in einem zweiten Thermostaten bei 18° C 3,5 ml flüssiges N_2O_4 eingetropft, was einem dreifachen Überschuß entspricht.

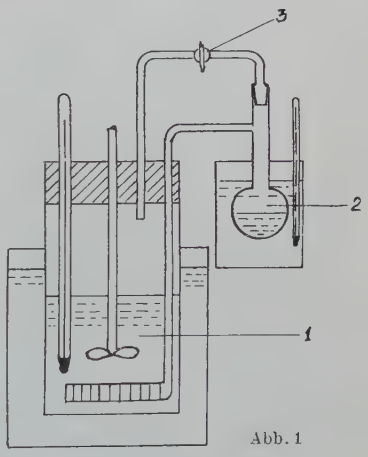


Abb. 1

Das Verdampfen des N_2O_4 dauerte etwa 1 Stde., wobei die Temperatur der nitrierten Lösung 16° C nicht überschritt. Daraufhin wurde zwecks Druckausgleichs Hahn 3 geöffnet und die Lösung im Thermostaten 1 Stde. umgerührt. Dann erfolgte das Übergießen der Lösung in den Destillierkolben unter Hinzufügung von 20 ml m/1-Schwefelsäure sowie die Destillation des Ortho-isomeren mit Wasserdampf. Die Destillation wurde stets bis zur gleichen Menge des Destillats (300 ccm) durchgeführt. Destillationsversuche

an Mischungen reiner o- und p-Nitrophenolpräparate zeigten, daß bei Einhaltung gleicher Bedingungen reprozudierbare Resultate erhalten werden.

Analytisches

Zwecks Bestimmung des o- und p-Nitrophenols wurde die bromatometrische Methode gewählt. Versuche an reinen Präparaten haben gezeigt, daß auf diesem Wege Nitrophenole bestimmt werden können, wobei Abweichungen in der Bestimmung in den Konzentrationsgrenzen des Phenols von 0,003—0,02 g in 20 ml-Proben 5% nicht überschreiten (Tab. 2).

Tabelle 2

o- und p-Nitrophenol (mg/20 ccm)	Gefundene Mengen in mg		Bestimmungsfehler in %	
	Ortho	Para	Ortho	Para
1,0	1,12	1,43	+ 11,2	+ 14,3
2,0	2,13	2,17	+ 6,5	+ 8,4
3,0	3,13	3,18	+ 4,3	+ 5,1
5,0	5,18	4,93	+ 3,6	— 1,4
10,0	9,77	10,27	— 2,3	+ 2,7
15,0	15,21	15,56	+ 1,4	+ 3,7
20,0	19,24	19,10	— 3,8	— 4,5
25,0	23,70	23,40	— 5,2	— 6,4
35,0	32,40	31,80	— 7,4	— 9,1

Bei der Bestimmung des Para-Isomeren aus einer Lösung, die außer Harzen weder ein Lösungsmittel noch gelöstes NO_2 enthielt, wurde wie folgt verfahren. Die Probe wurde mit einer Mischung von KBr und n/10 $KBrO_3$ in einem sauren Medium bromiert; nach 15 Minuten wurde KJ hinzu-

Tabelle 3

o-Nitrophenol Abgemessene Menge in mg	Gefundene Menge des o-Nitrophenols bei Verdampfung		Bestimmungsfehler in % bei Verdampfung	
	an der Luft	in der Kolonne	an der Luft	in der Kolonne
5	5,12	4,92	+ 2,4	— 1,6
10	10,21	10,09	+ 2,1	+ 0,09
15	15,19	14,83	+ 1,3	— 1,1

gefügt und das Jod mit n/10 Thiosulfat titriert. In den Fällen, in welchen das Destillat neben dem Ortho-Isomeren Lösungsmittel und Stickoxyde enthielt, wurde die Bestimmungsweise der Art des Lösungsmittels angepaßt. Bei den Lösungsmitteln 1, 2, 3, 4, 5, 9 und 12 (Tab. 1) befand sich das Orthonitrophenol nach der Destillation in zwei flüssigen Phasen; die Bestimmung wurde in jeder Phase getrennt vorgenommen. Im Falle eines organischen Lösungsmittels wurde die Probe in eine chromatographische mit Aluminiumoxyd beschickte Glasröhre gegossen, das Lösungsmittel im Luftstrom entfernt, das adsorbierte Orthonitrophenol mit Wasser eluiert und die Bestimmung bromometrisch durchgeführt.

Bei solchen Verfahren überschreitet der Bestimmungsfehler nicht 2%, was aus der Tab. 3 am Beispiel des Benzols hervorgeht.

Die Bestimmung in einer Wasserphase, die ein organisches Lösungsmittel nebst Stickoxyden enthielt, wurde bei 0° C durchgeführt, um eine

Tabelle 4

Lfd. Nr.	Lösungsmittel	Dielektr.-Konstante D	Dipol-moment	Ortho %	Para/Ortho	Ausb. (% d. Th.)
1.	CCl_4	2,22	0	66,03	0,52	55,2
2.	C_6H_6	2,28	0	65,50	0,52	57,5
3.	Benzin	—	—	54,50	0,82	63,2
4.	$(C_2H_5)_2O$	4,38	1,18	51,80	0,93	73,2
5.	$CHCl_3$	4,84	1,15	62,60	0,59	53,3
6.	CH_3COOH	6,13	1,73	31,80	2,10	68,3
7.	$(CH_3)_2CO$	21,45	2,95	38,10	1,63	74,2
8.	CH_3CN	38,80	3,94	43,70	1,30	71,3
9.	CH_3NO_2	39,40	3,54	32,15	2,01	58,1
10.	HCOOH	57,00	2,10	20,40	3,93	75,4
11.	H_2O	80,40	1,84	5,28	18,60	73,9
12.	n-$C_5H_{11}OH$	16,00	1,65	43,70	1,19	82,8
13.	n-C_3H_7OH	22,00	1,64	45,10	1,21	75,7
14.	C_2H_5OH	25,00	1,70	50,60	1,04	71,4
15.	CH_3OH	31,20	1,69	70,00	0,42	96,4

eventuelle Oxydation bzw. Substitution des Lösungsmittels zu vermeiden. Die Bestimmung wurde in einer CO_2-Atmosphäre vorgenommen, um einer katalytischen Oxydation des Jods vorzubeugen.

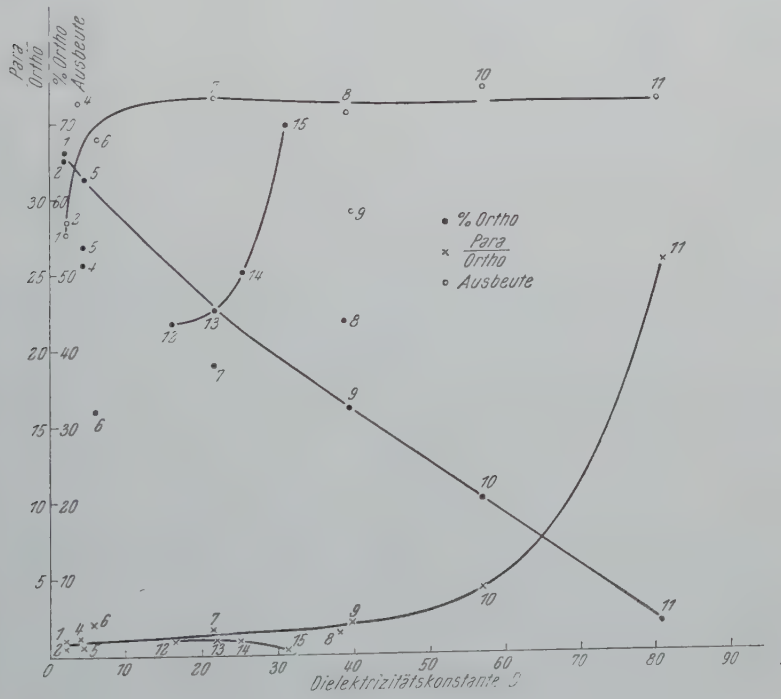


Abb. 2

Bei den Lösungsmitteln 6, 8, 10, 13, 14 und 15 befindet sich das o-Nitrophenol in *einer* flüssigen Phase, die Titration wurde bei 0° C und in CO_2-Atmosphäre durchgeführt.

In diesen Fällen wurden vorher Versuche gemacht, ob nämlich das mit Wasser gemischte Lösungsmittel nicht mit Brom reagiert. Von den genannten Lösungsmitteln wurde nur Azeton von Brom angegriffen; deshalb entfernte man es in der chromatographischen Aluminiumoxydkolonne, ähnlich wie die unpolaren Lösungsmittel.

Die Versuchsergebnisse sind aus Tab. 4 und Abb. 2 ersichtlich.

Wie aus der Fragestellung dieser Arbeit hervorgeht, soll der steuernde Einfluß des Lösungsmittels eine Funktion seiner Dielektrizitätskonstante

Tabelle 5

Lfd. Nr.	Lösungsmittel	Dielektr.-Konstante ** D	Ortho %	Para/Ortho	Ausb. (% d. Th.)
	CH_3COOH	6,1	34,0	1,9	73,9
I.	CH_3COOH, 95,05 proz.*	9,7	30,2	2,3	73,6
II.	CH_3COOH, 90,20 proz.*	13,3	29,3	2,4	76,6
III.	CH_3COOH, 80,70 proz.*	20,3	26,9	2,7	75,0
IV.	CH_3COOH, 70,90 proz.*	27,6	17,2	4,8	74,5
V.	CH_3COOH, 60,30 proz.*	35,3	13,0	6,7	73,0
VI.	CH_3COOH, 50,60 proz.*	42,5	10,5	8,5	73,1
VII.	CH_3COOH, 41,20 proz.*	49,4	6,5	14,3	74,3
VIII.	CH_3COOH, 20,60 proz.*	65,1	4,7	19,5	75,6
	H_2O	80,4	3,6	26,6	73,0
	$(CH_3)_2CO$	21,5	38,1	1,6	74,2
IX.	$(CH_3)_2CO$, 44 proz.	54,2	17,3	4,8	69,5
	HCOOH	57,0	20,4	3,9	75,4
X.	HCOOH, 55,5 proz.	67,2	6,9	13,6	76,9
XI.	0,02 m KCl	92,0	2,2	45,2	63,0

* Gewichts-% ** Die unter Voraussetzung der Addivität berechnete Dielektrizitätskonstante

sein. Da die Dielektrizitätskonstante annähernd der Lösungszusammensetzung proportional ist, wurde eine Serie von Nitrierversuchen von Phenol in Mischungen von Wasser mit Essigsäure durchgeführt, was einen Bereich der Dielektrizitätskonstanten von 6 80 ergibt. Außerdem wurden zwei Nitrierversuche in wässeriger Lösung von Azeton bzw. Ameisensäure ausgeführt, wie auch in KCl-Lösung mit einer Dielektrizitätskonstante von etwa 92 (Lomdolt-Börnstein).

Die Ergebnisse dieser Messungen gehen aus Tabelle 5 und Abb. 3 hervor.

Erörterung der Versuchsergebnisse

Aus Tab. 4 ist ersichtlich, daß mit dem Ansteigen der Dielektrizitätskonstante auch das Verhältnis Para:Ortho ansteigt, u. zw. von 0,52 bis 3,93 bei Ameisensäure und 26,6 bei Wasser. Es steigt gleichfalls die Ausbeute an, wobei sie für alle polaren Lösungsmittel, beginnend von Äther, aber mit Ausnahme der Nitromethans, größer als im Falle der unpolaren Lösungsmittel, ist.

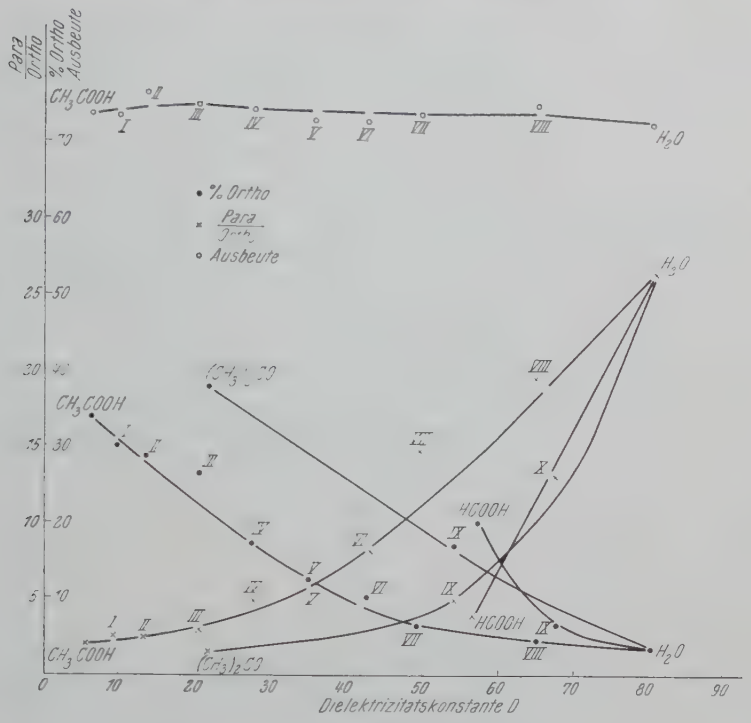


Abb. 3

Gewisse Abweichungen von der Abhängigkeit der Orthomenge von der Dielektrizitätskonstanten wurden bei Essigsäure, Azetonitril, Chloro-

Tabelle 6

Lfd. Nr.	Lösungsmittel	D	$\mu_o \cdot x$	$\mu_p\,(100-x)$	$\Sigma\mu$	$\frac{\Sigma\mu}{D}$	$\lg \frac{\Sigma\mu}{D}$	$\lg D$
1.	CCl_4	2,22	203	173	373	169,0	2,229	0,346
2.	C_6H_6	2,28	204	171	375	165,0	2,218	0,358
4.	$(C_2H_5)_2O$	4,38	161	242	403	92,0	1,964	0,641
5.	$CHCl_3$	4,84	194	188	382	79,0	1,898	0,685
6.	CH_3COOH	6,13	98	342	440	72,0	1,857	0,788
7.	$(CH_3)_2CO$	21,45	118	311	429	20,0	1,301	1,332
8.	CH_3CN	38,80	135	282	417	11,0	1,032	1,589
9.	CH_3NO_2	39,40	100	340	440	11,2	1,048	1,644
10.	$HCOOH$	57,00	63	398	461	8,1	0,908	1,756
11.	H_2O	80,40	16	475	491	6,1	0,788	1,905
12.	$n\text{-}C_5H_{11}OH$	16,00	136	282	418	26,2	1,418	1,204
13.	$n\text{-}C_3H_7OH$	22,00	140	275	415	18,9	1,246	1,343
14.	C_2H_5OH	25,00	157	248	405	16,2	1,210	1,398
15.	CH_3OH	31,20	217	151	368	11,8	1,072	1,494

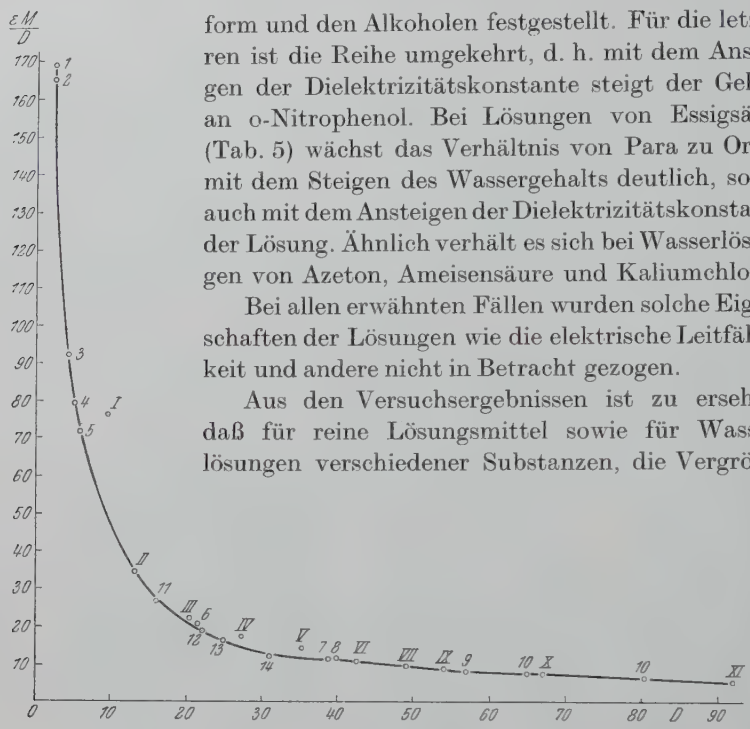


Abb. 4; statt $\frac{\varepsilon M}{D}$ lies $\frac{\Sigma\mu}{D}$

form und den Alkoholen festgestellt. Für die letzteren ist die Reihe umgekehrt, d. h. mit dem Ansteigen der Dielektrizitätskonstante steigt der Gehalt an o-Nitrophenol. Bei Lösungen von Essigsäure (Tab. 5) wächst das Verhältnis von Para zu Ortho mit dem Steigen des Wassergehalts deutlich, somit auch mit dem Ansteigen der Dielektrizitätskonstante der Lösung. Ähnlich verhält es sich bei Wasserlösungen von Azeton, Ameisensäure und Kaliumchlorid.

Bei allen erwähnten Fällen wurden solche Eigenschaften der Lösungen wie die elektrische Leitfähigkeit und andere nicht in Betracht gezogen.

Aus den Versuchsergebnissen ist zu ersehen, daß für reine Lösungsmittel sowie für Wasserlösungen verschiedener Substanzen, die Vergrößerung der Dielektrizitätskonstante einen deutlichen Einfluß auf die Vergrößerung der Verhältnisse des Para- zum Ortho-Isomeren ausübt.

Tabelle 7

Lfd. Nr.	Lösungsmittel	D	$\mu_0 \cdot x$	$\mu_p\,(100-x)$	$\Sigma\mu$	$\frac{\Sigma\mu}{D}$	$\lg \frac{\Sigma\mu}{D}$	$\lg D$
	CH_3COOH	6,1	105,0	332	437	71,0	1,851	0,787
I.	CH_3COOH, 95,1 proz.	9,7	94,0	351	445	76,0	1,663	0,986
II.	CH_3COOH, 90,2 proz.	13,3	91,0	354	445	34,0	1,531	1,122
III.	CH_3COOH, 80,7 proz.	20,3	84,0	367	451	22,0	1,342	1,307
IV.	CH_3COOH, 70,9 proz.	27,6	53,0	416	469	17,0	1,230	1,439
V.	CH_3COOH, 60,3 proz.	35,3	40,0	436	476	14,0	1,146	1,562
VI.	CH_3COOH, 50,6 proz.	42,5	33,0	449	482	11,0	1,041	1,628
VII.	CH_3COOH, 41,2 proz.	49,4	17,0	469	486	9,9	0,993	1,694
VIII.	CH_3COOH, 20,6 proz.	65,1	14,0	478	493	7,6	0,879	1,814
	H_2O	80,4	16,0	475	491	6,1	0,788	1,905
IX.	$(CH_3)_2CO$, 44 proz.	54,2	54,0	415	469	8,0	0,903	1,734
X.	$HCOOH$, 55,5 proz.	67,2	21,0	467	488	7,3	0,863	1,828
XI.	0,02 m KCl	92,0	6,8	490	497	5,4	0,732	1,964

Wie aus den Versuchsergebnissen zu ersehen ist, steigt mit dem Anwachsen der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels „das summarische Dipolmoment" der Reaktionsprodukte, berechnet gemäß Formel:

$$\Sigma\mu = \mu_0 x + \mu_p (100 - x)$$

wo μ_0 das Dipolmoment des o-Nitrophenols, μ_p das Dipolmoment des p-Nitrophenols und x der prozentuelle Gehalt von o-Nitrophenol in den Mischungsprodukten ist.

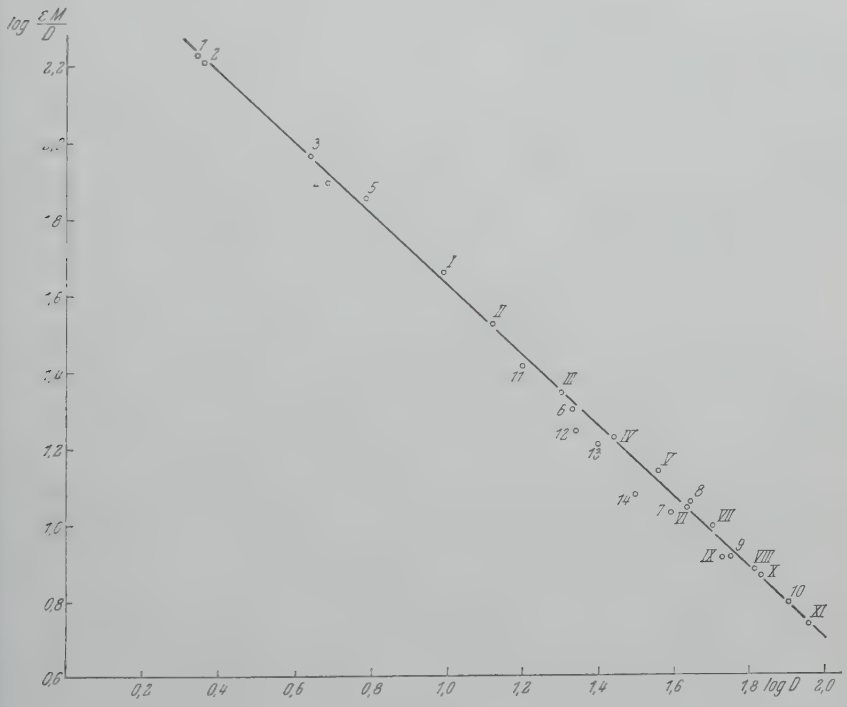


Abb. 5; statt $\frac{\varepsilon M}{D}$ lies $\frac{\Sigma\mu}{D}$

Die Abhängigkeit $\frac{\Sigma\mu}{D} = f(D)$ ist in Abb. 4 dargestellt.

Wenn man daraufhin ein Diagramm zeichnet, in dem eine Achse $\log \frac{\Sigma\mu}{D}$, die andere hingegen $\log D$ dargestellt, erhält man eine Gerade, auf der sich sämtliche Versuchsergebnisse der Messung befinden, u. zw. sowohl diejenigen an reinen Lösungsmitteln, wie auch die an Mischungen (Tab. 6 und 7 und Abb. 5).

Die Abhängigkeit des Dipolmoments von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels stellt folgende Gleichung[7] dar:

$$\mu_r = \mu_p \left(1 + A \cdot \frac{D-1}{D+2}\right)$$

wo μ_r das Moment des Moleküls im Lösungsmittel mit der Dielektrizitätskonstante D, μ_p das Moment desselben Moleküls im Dampfzustand und A die Charakteristikkonstante der gegebenen Substanz ist.

Die aus dieser Gleichung berechnete Abhängigkeit $\log \frac{\mu_r}{D} = f(\log D)$ ergibt ebenfalls eine Gerade, aber nur für mehr kleine A-Werte. Die Position dieser Geraden ist von μ_p, ihre Neigung dagegen von der Konstante A abhängig. Es ist bekannt, daß die Berechnung der Konstante A, die von den Molekulardimensionen abhängig ist, nur in einigen einfachsten Fällen durchgeführt werden kann. Gegenwärtig werden Versuchsarbeiten zwecks Bestätigung dieser Regelmäßigkeit in anderen Reaktionen durchgeführt, was eine breitere, theoretische Behandlung des Problems ermöglichen soll.

Schlüsse

Auf Grund der Versuchsergebnisse ist zu ersehen, daß in der geprüften Nitrierungsreaktion des Phenols in verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungen die Dielektrizitätskonstante des Mediums einen entscheidenden Einfluß auf das Verhältnis des Ortho- und Para-Isomeren ausübt.

Wir danken bestens Herrn Prof. Dr.-Ing. *Wacław Leśniański* und Herrn Prof. Dr.-Ing. *Zdzisław Sokalski* für die wohlwollende und erschöpfende Kritik dieser Arbeit.

[7] *S. Glasstone*, Textbook of Physical Chemistry, New York, 1947.

Über die Aufnahme von Metall-Nitrilotriessigsäure-Komplexen durch Anionenaustauscher

Von

M. Wald und **T. Schönfeld**

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 19. Januar 1959)

Die Aufnahme von Nitrilotriessigsäure-Komplexen von Strontium, Blei, Yttrium, Wismut und Thorium durch den Anionenaustauscher Dowex-1 wurde untersucht, indem die Elutionsgeschwindigkeiten radioaktiver Isotope dieser Elemente aus Austauschersäulen gemessen wurden. Für die Versuche wurde mit Nitrilotriacetat (NTA) beladener Austauscher verwendet; als Elutionsmittel dienten NTA-Lösungen verschiedener Konzentration. Die ermittelten Verteilungskoeffizienten (Austauscher/Lösung) geben Hinweise auf die Ladungszahlen der für die Aufnahme in den Austauscher maßgeblichen Metall-NTA-Komplexe und damit auf deren Zusammensetzung. Sie liefern auch Aussagen über die Wechselwirkung zwischen den komplexen Anionen und dem Austauscher. Anwendungsmöglichkeiten der Aufnahme von NTA-Komplexen in den Anionenaustauscher für radiochemische Trennungen werden aufgezeigt.

In früheren Veröffentlichungen[1, 2, 3] wurde über Untersuchungen berichtet, die sich mit der Aufnahme von Komplexen einiger Metalle mit starken Komplexbildnern (Äthylendiamintetraessigsäure und Hydroxychinolinsulfonsäure) durch Anionenaustauscher befaßten. In der vorliegenden Arbeit soll über ähnliche Versuche mit Komplexen der Nitrilotriessigsäure berichtet werden.

---

[1] *M. Wald* und *T. Schönfeld*, Mh. Chemie **89**, 189 (1958).

[2] *M. Wald* und *T. Schönfeld*, Mh. Chemie **89**, 526 (1958).

[3] *T. Schönfeld*, *M. Wald* und *Maria Bruno*, 2nd. U. N. Internat. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Genf, September 1958, Bericht P 1439.

In diesen Versuchen wurde durchweg mit Austauscher gearbeitet, der mit Nitrilotriacetat (NTA) beladen war. Als Elutionsmittel dienten NTA-Lösungen verschiedener Konzentration. Es wurde im „allgemeinen Austauschgleichgewicht" gearbeitet, d. h. mit Ausnahme der in kleiner Konzentration vorliegenden Metall-NTA-Komplexe befanden sich Austauscher und Elutionslösung während des ganzen Versuches miteinander im Austauschgleichgewicht. Um die Zahl der bei der Auswertung zu berücksichtigenden Austauschprozesse möglichst klein zu halten, wurde vor allem bei einem pH-Wert von 6,1 gearbeitet. Bei diesem liegt das NTA in Lösung praktisch nur in einer Form vor, nämlich als $[N(CH_2COO)_3H]^{2-}$ (abgekürzt: HX^{2-})[4].

Versuche mit weitgehend nitratgesättigtem Austauscher (vgl. [1, 2, 3]) wurden vorläufig nicht angestellt, da die Komplexbildungskonstanten der NTA-Komplexe um mehrere Größenordnungen kleiner sind als die der ÄDTA-Komplexe der gleichen Metalle[5]. Bei derartigen Versuchen mit Metallen geringer Komplexbildungstendenz ist es aber schwierig, die Konzentration des Komplexbildners einerseits so groß zu halten, daß das Metall praktisch zur Gänze als Komplex vorliegt, andrerseits aber so klein, daß die Komplexbildneranionen im Vergleich zu den Nitrationen keine merkliche Verdrängungswirkung auf die Metallkomplexe ausüben.

Arbeitsmethodik

1. Verwendet wurde der stark basische Anionenaustauscher Dowex-1-X4 (200—400 mesh) mit quartären Ammoniumgruppen. Die allgemeine Versuchsmethodik, insbesondere die Dimensionen der Säulen, die Methoden der Messung der Elutionsgeschwindigkeit, die Methoden der Gewinnung der radioaktiven Isotope von Blei, Wismut und Thorium, das Aufsetzen der Radioelemente auf die Säulen und die Berechnung der Verteilungskoeffizienten wurden bereits beschrieben[1, 2].

2. Das Radioelementgemisch ^{90}Sr—^{90}Y wurde vom Radiochemical Center Amersham bezogen. ^{90}Sr wandelt sich mit einer Halbwertszeit von 28 Jahren unter β-Emission (E_{max} = 0,54 MeV) in ^{90}Y um. Dieses zerfällt wiederum unter Emission von β-Strahlung (E_{max} = 2,27 MeV) mit einer Halbwertszeit von 65 Stunden. Bei der Bestimmung der Elutionsgeschwindigkeiten erfolgt die Unterscheidung zwischen den beiden Radioelementen entweder auf Grund ihrer verschiedenen Strahlungsenergie (Verwendung von Absorbern) oder auf Grund ihrer Halbwertszeiten (Messung zu verschiedenen Zeitpunkten).

3. Die zum Aufsetzen der Radioelemente auf die Säule und zum Eluieren verwendeten Lösungen von Na_2HX wurden durch Auflösen von fester

[4] *G. Schwarzenbach, E. Kampitsch* und *R. Steiner*, Helv. Chim. Acta **28**, 828 (1945).

[5] *G. Schwarzenbach*, Die komplexometrische Titration, 2. Aufl., Stuttgart 1956.

Nitrilotriessigsäure in heißer NaOH und Titrieren mit Natronlauge auf pH = 6,1–6,2 hergestellt (pH-Messung mit Glaselektrode). Na_3X-Lösung wurde durch Versetzen einer Lösung von Na_2HX mit einer äquivalenten Menge NaOH hergestellt.

4. Das Beladen des Austauschers mit NTA für die Versuche bei pH = 6,1 erfolgte, indem das in die OH-Form übergeführte Harz einen Tag lang mit einem geringen Überschuß fester, in Wasser suspendierter Nitrilotriessigsäure geschüttelt wurde:

$$2\,ROH + H_3X \rightleftharpoons R_2HX + 2\,H_2O$$

(vgl. die früher beschriebene Herstellung eines mit ÄDTA beladenen Austauschers[1]). Eine Bestimmung der nicht verbrauchten Nitrilotriessigsäure ergab durch Vergleich mit der Kapazität des Austauschers, daß das Harz tatsächlich in die HX^{2-}-Form übergegangen war. Auch ein anderer Kontrollversuch zeigte, daß keine ins Gewicht fallenden Mengen des Harzes in den Formen R_3X oder RH_2X vorlagen: eine Menge des beladenen Harzes wurde mit einer Na_2HX-Lösung ($5 \cdot 10^{-2}$ m; pH = 6,1) geschüttelt; der pH-Wert der Lösung veränderte sich beim Schütteln praktisch nicht. Wäre ein merklicher Teil des Austauschers in einer anderen Form als R_2HX vorgelegen, so hätte sich der pH-Wert der Lösung durch einen Austauschprozeß verschieben müssen.

5. Für Versuche bei höherem pH-Wert wurde der Austauscher zu einem beträchtlichen Teil mit X^{3-} beladen: Eine bekannte Menge des HX^{2-}-beladenen Harzes wurde mit einem Gemisch von Na_3X und der zur Abbindung der Wasserstoffatome des HX^{2-} erforderlichen Menge NaOH geschüttelt:

$$3\,R_2HX + 3\,NaOH \rightleftharpoons 2\,R_3X + Na_3X + 3\,H_2O$$

Der Zusatz von Na_3X erfolgte, um die zu erwartende Reaktion $R_3X + 3\,OH^- \rightleftharpoons 3\,ROH + X^{3-}$ möglichst weit zurückzudrängen. Infolge der Bildung von Na-NTA-Komplexen[4] ist der gewonnene Austauscher zum Teil mit NaX^{2-}-Ionen beladen, stellt also ein Gemisch von R_3X und R_2NaX dar. Das Vorhandensein von Natriumionen im Austauscher wurde auch analytisch festgestellt.

Ermittlung der Verteilungskoeffizienten

Eine Gruppe von Elutionsversuchen wurde an Säulen aus NTA-gesättigtem Anionenaustauscher (R_2HX) bei pH = 6,1—6,2 durchgeführt. Eluiert wurde mit Na_2HX-Lösungen im Konzentrationsbereich 0,005 bis 0,1 m. Die Versuche wurden gesondert für ^{90}Sr—^{90}Y, für ^{210}Pb—^{210}Bi und für ^{234}Th vorgenommen, und zwar mit den trägerfreien Radioelementen. Die erhaltenen Verteilungskoeffizienten sind aus Abb. 1 zu entnehmen. Um besseren Einblick in die für die Aufnahme der Komplexe maßgeblichen Faktoren zu erhalten (vgl. unten), wurden die Versuche mit Elutionslösungen von der Konzentration 0,1 m auch unter Trägerzusatz durchgeführt. Bei diesen Versuchen wurde das trägerfreie Radiosotop jeweils mit 3—4 Tropfen einer $5 \cdot 10^{-3}$ m Lösung seiner stabilen bzw. sehr langlebigen Isotope verdünnt, der beim Eindampfen verbleibende trockene Rückstand mit 3—4 Tropfen einer 0,1 m NTA-Lösung aufgenommen und so auf die Austauschersäule gebracht. Diese

Versuchsbedingungen gewährleisten die praktisch quantitative Umwandlung der untersuchten Elemente in die Komplexform. Die ermittelten Verteilungskoeffizienten sind ebenfalls in Abb. 1 eingezeichnet.

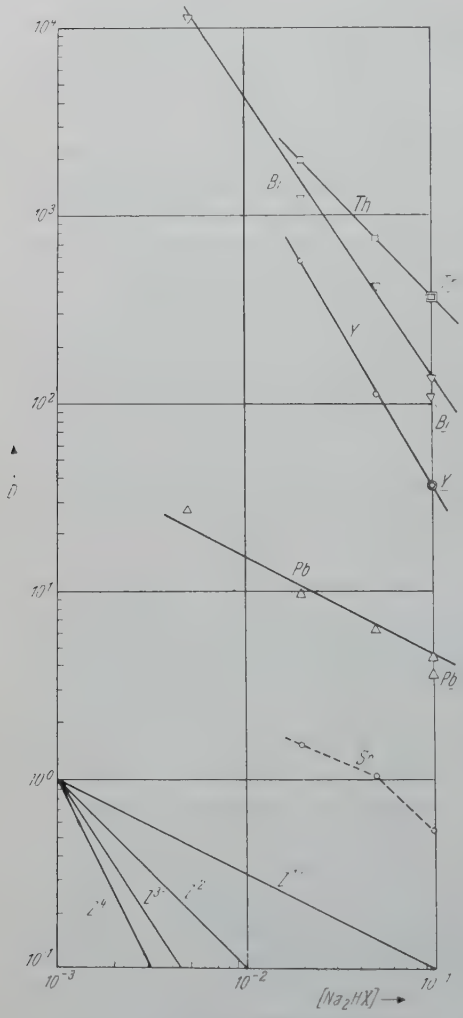


Abb. 1. Verteilungskoeffizienten der untersuchten Elemente zwischen NTA-beladenem Dowex-1 und Lösungen von NTA bei pH = 6,1 (Werte aus Versuchen mit Trägerzusatz durch Unterstreichung gekennzeichnet)

Als Träger für ^{234}Th wurde bei den zuletzt erwähnten Versuchen natürliches Thorium verwendet. Die Aktivität der β-aktiven und daher vom Geigerzählrohr gut erfaßten Folgeprodukte des ^{232}Th lag weit unterhalb 1% der Aktivität des für den Versuch eingesetzten ^{234}Th. Daher mußte das ^{232}Th weder radiochemisch gereinigt werden, noch waren bei der Messung der Elutionsgeschwindigkeit besondere Maßnahmen erforderlich.

Untersuchungen bei einem höheren pH-Wert als 6,1 wurden mit dem Radioelementgemisch ^{90}Sr–^{90}Y durchgeführt, und zwar vor allem, weil bei pH = 6,1 das Strontium nur zu einem kleinen Teil als NTA-Komplex vorliegt. In diesen Versuchen wurde bei einem pH-Wert von 10,4 gearbeitet, d. h. mit einem Austauscher, der sich teilweise in der Form R_3X, teilweise in der Form R_2NaX befindet; es wurde mit Na_3X-Lösungen, d. h. mit einem Gemisch der Anionen X^{3-} und NaX^{2-} eluiert. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abb. 2 wiedergegeben.

Diskussion der Verteilungskoeffizienten

Bei der Betrachtung der für die NTA-Komplexe ermittelten Verteilungskoeffizienten kommt der Möglichkeit Bedeutung zu, aus der Konzentrationsabhängigkeit der Koeffizienten auf die Ladung der Komplexe schließen und damit Aussagen über ihre Zusammensetzung machen zu können. Die bei Vorliegen nur einer Art von Ionen des markierten Elementes geltende Beziehung $d \log D / d \log [Z^{a-}] = -n/a$ und kompliziertere Ausdrücke für

bestimmte Ionengemische, mit deren Hilfe die Ladungszahlen (n) ermittelt werden können, wurden bereits früher erläutert[2] (D = Volumsverteilungskoeffizient, $[Z^a]$ = Konzentration des verdrängenden Anions mit Ladungszahl a).

Zuerst seien die Ergebnisse bei pH = 6,1 betrachtet. Die sehr niedrigen Verteilungskoeffizienten, die für Strontium gefunden wurden, zeigen, daß dieses Element bei pH = 6,1 nur zu einem kleinen Teil als anionischer Komplex vorliegt. Die sich aus der Bestimmungsmethode ergebende geringe Genauigkeit der Werte für kleine Verteilungskoeffizienten gestattet keine sichere Ermittlung der Ladungszahl. Da Daten über die Verteilungskoeffizienten des gebildeten Sr-NTA-Komplexes ohne Anwesenheit anderer Ionenarten des Sr vorläufig nicht vorliegen, kann aus den Versuchsergebnissen nicht genau abgeleitet werden, welcher Anteil des Sr unter den einzelnen Versuchsbedingungen als Komplex vorliegt. Unter der Annahme, daß die Aufnahme als SrX^- erfolgt, kann man durch einen Vergleich mit den für PbX erhaltenen Daten schätzen, daß dieser Anteil bei etwa 10—40% liegt. Dies steht zumindest in qualitativer Übereinstimmung mit den von *Schwarzenbach*[5] angegebenen Werten für Dissoziations- und Komplexbildungskonstanten der Nitrilotriessigsäure, aus denen sich z. B. errechnet, daß das Verhältnis der Menge Strontium in anionischen Komplexen zur Menge in kationischer Form bei pH = 6,1 und einer NTA-Gesamtkonzentration von $2 \cdot 10^{-2}$ m den Wert 0,63 annimmt, d. h. daß 39% des Sr in komplexer Form vorliegen.

Blei wird, wie die Konzentrationsabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten zeigt, vor allem als einwertiger Komplex aufgenommen, bei dem es sich wohl um den Komplex PbX^- handelt.

Yttrium wird vor allem als Komplex mit der Ladung —3 in den Austauscher aufgenommen; die erhaltene Neigung $d \log D / d \log [Na_2HX]$ ist sogar etwas größer, als diesem Wert entspricht. Auf Grund des verhältnismäßig niedrigen pH-Wertes muß man annehmen, daß es sich nicht um NTA-Hydroxokomplexe handelt, sondern um Komplexe, die durch Anlagerung eines zweiten NTA-Ions ihre hohe Ladungszahl erreichen, d. h um Komplexe der Zusammensetzung YX_2^{3-}.

Die Existenz von 1:2-Komplexen dreiwertiger Elemente mit NTA ist auch nach anderen Methoden festgestellt worden: 1. Die potentiometrische Verfolgung der alkalimetrischen Titration von Lösungen dreiwertiger Ionen (La^{3+}, Ce^{3+}, Fe^{3+}), denen K_2HX zugesetzt worden war, zeigte, daß je Mol Metall zwei Mole KOH verbraucht werden — allerdings nur dann, wenn K_2HX in bezug auf das Metall mindestens im Molverhältnis 1 : 2 vorhanden ist[6]. 2. Bei Versuchen über die Fällung Seltener Erden mit Ammoniumoxalat aus NTA-haltigen Lösungen wurde gefunden, daß die Fällung erst verhindert wird, wenn die Lösungen zumindest zwei Mole NTA je Mol Metall enthalten[7].

[6] *G. Schwarzenbach* und *W. Biedermann*, Helv. Chim. Acta **31**, 331 (1948).

[7] *F. Boulanger*, Chim. anal. **35**, 253 (1953).

Wismut wird ebenfalls vor allem als Komplex mit der Ladung -3 in den Anionenaustauscher aufgenommen (siehe Abb. 1). Wegen des verhältnismäßig niedrigen pH-Wertes ist auch hier anzunehmen, daß ein 1 : 2-Komplex, d. h. BiX_2^{3-}, die wesentliche Rolle spielt.

Die Ergebnisse der Versuche mit Thorium zeigen eindeutig, daß dieses Element bei pH = 6,1 als zweiwertiges Anion in den Austauscher aufgenommen wird. Die Annahme liegt nahe, daß es sich hierbei um den 1:2-Komplex der Zusammensetzung ThX_2^{2-} handelt. Dieser Komplex ist auch bei der alkalimetrischen Titration von Thoriumnitratlösungen gefunden worden, die zwei oder mehr Mol NTA je Mol Thorium enthielten[8].

Die Auswertung der Versuchsergebnisse bei pH = 10,4 wird durch die Tatsache erschwert, daß bei der Elution mit Na_3X-Lösungen zwei Arten von Anionen, X^{3-} und NaX^{2-}, verdrängend wirken, wobei das bei einem bestimmten pH-Wert vorliegende Verhältnis $[NaX^{2-}]/[X^{3-}]$ von der Gesamtkonzentration an NTA abhängt. Immerhin scheint eine klare Aussage über die auftretenden Sr-Komplexe möglich. Die für D_{Sr} im log D-log $[Na_3X]$-Diagramm gefundene Neigung von $-0{,}72$ (Abb. 2) ist als Hinweis anzusehen, daß anionische Komplexe dieses Elementes vorhanden sind, die eine Ladung von mehr als Eins aufweisen. Der für die Neigung gefundene Wert ist nämlich deutlich verschieden von den Werten, die man für einwertige Strontiumkomplexe ($n = 1$) zu erwarten hätte: bei zweiwertigem verdrängendem Ion ($a = 2$) Neigung $= -0{,}5$ und bei dreiwertigem verdrängendem Ion ($a = 3$) Neigung $= -0{,}33$. Da die gefundene Neigung eindeutig gegen ein vierwertiges Sr-haltiges Anion spricht, d. h. gegen einen 1 : 2-Komplex SrX_2^{4-}, ist anzunehmen, daß der Hydroxokomplex $Sr(OH)X^{2-}$ für die Aufnahme des Strontiums in den Austauscher maßgeblich ist. Für die Existenz des analogen Ions $Ca(OH)X^{2-}$ gibt es Hinweise, jedoch keine genaueren Angaben[6]. In diesem Zusammenhang ist daran zu erinnern, daß die von uns verwendete Untersuchungsmethode unter Umständen das Vorhandensein von Ionen aufzeigt, die in der Lösung nur einen kleinen Teil des Radioelementes enthalten (vgl. [2]).

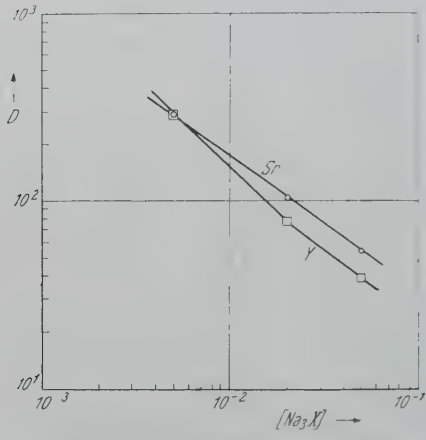


Abb. 2. Verteilungskoeffizienten von Sr und Y zwischen NTA-beladenem Dowex-1 und Lösungen von NTA bei pH = 10,4

[8] *M. J. Cabell*, Analyst **77**, 859 (1952).

Die ermittelten Verteilungskoeffizienten ermöglichen einige interessante Aussagen über die Wechselwirkung zwischen dem Anionenaustauscher und anionischen Metallkomplexen. Schon unsere Untersuchungen über ÄDTA-Komplexe[1, 2, 3] hatten gezeigt, daß Komplexe, die durch analoge Formeln gekennzeichnet sind, sehr verschieden stark in den Austauscher aufgenommen werden können. Bei den NTA-Komplexen tritt ein derartiger Unterschied besonders deutlich beim Vergleich der Aufnahme von YX_2^{3-} und BiX_2^{3-} in den HX^{2-}-beladenen Austauscher auf (Abb. 1).

Um klarzustellen, ob die Unterschiede in den Verteilungskoeffizienten auf unterschiedlichen Affinitäten beruhen, mußte geprüft werden, welche Rolle das Vorliegen verschiedener Anteile der Radioelemente in Form der neutralen Komplexe (YX, BiX) spielen kann. Hierzu wurde die Gleichung für den Verteilungskoeffizienten abgeleitet, die sich unter der Annahme ergibt, daß zwei Formen des Radioelementes, nämlich der neutrale Komplex (z. B. BiX) und der dreiwertige 1:2-Komplex (z. B. BiX_2^3), im Austauscher und in der Lösung vorhanden sind und daß als verdrängendes Ion HX^{2-} vorliegt. Die zu berücksichtigenden Gleichgewichte sind in diesem Fall:

in der Lösung: $(BiX)_L + HX^{2-} \rightleftharpoons BiX_2^{3-} + H^+$ .....(1)

Verteilung zwischen Austauscher und Lösung: $(BiX)_L \rightleftharpoons (BiX)_A$ ....(2)

Ionenaustausch: $3\ R_2HX + 2\ BiX_2^{3-} \rightleftharpoons 2\ R_3BiX_2 + 3\ HX^{2-}$ .....(3)

Die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten lauten:

$$k_1 = \frac{[BiX_2^{3-}]\,[H^+]}{[BiX]_L\,[HX^{2-}]}; \quad k_2 = \frac{[BiX]_A}{[BiX]_L}; \quad k_3 = \frac{[R_3BiX_2]^2\,[HX^{2-}]^3}{[R_2HX]^3\,[BiX_2^{3-}]^2}$$

Man erhält daraus für den Verteilungskoeffizienten:

$$D = \frac{[R_3BiX_2] - [BiX]_A}{[BiX_2^{3-}] + [BiX]_L} = \frac{k_3^{1/2} \cdot k_1 \cdot [R_2HX]^{3/2} \cdot [HX^{2-}]^{-1/2} + k_2[H^+]}{k_1 \cdot [HX^{2-}] + [H^+]} \quad (4)$$

Unsere Versuche ergaben nun, daß im untersuchten Konzentrationsbereich ($[HX^{2-}] = 10^{-3}$ bis 10^{-1}) die Neigung der D_Y- und D_{Bi}-Kurven im log D-log $[HX^{2-}]$-Diagramm annähernd den Wert $-3/2$ aufweist, d. h. $D = k \cdot [HX^{2-}]^{-3/2}$. Eine solche Beziehung — nämlich

$$D = k_3^{1/2}\,[R_2HX]^{3/2}\,[HX^{2-}]^{-3/2}$$

— ergibt sich als Näherung aus der Gleichung (4), wenn die zweiten Terme in Zähler und Nenner wesentlich kleiner als die ersten sind. In dieser Formel scheinen die Konstanten k_1 und k_2 nicht auf, die Werte von D für die einzelnen Elemente werden also unter den Versuchsbedingungen ($pH = 6{,}1$: $[HX^{2-}] = 10^{-3} - 10^{-1}$) in erster Linie von k_3, d. h. von der Affinität des Austauschers für den betreffenden Komplex, bestimmt.

Auch eine Betrachtung der für k_1, k_2 und k_3 zu erwartenden Zahlenwerte zeigt, daß die erwähnten Größenverhältnisse der Terme von Gleichung (4) plausibel sind. Nach den Angaben von *Schwarzenbach* und Mitarbeitern[5, 6] gilt für dreiwertige Elemente: $[MeX_2^{3-}] / [MeX] \cdot [X^{3-}] \approx 10^{7,5}$ (größenordnungsmäßig) und für die dritte Dissoziationskonstante der Nitrilotriessigsäure $pK_3 = 9{,}7$; daraus ergibt sich $k_1 \approx 10^{-2,2}$. Der Verteilungskoeffizient des neutralen Komplexes k_2 kann möglicherweise den Wert 1 beträchtlich übersteigen, aber wohl kaum um mehr als zwei Größenordnungen. Auf Grund unserer früheren Erfahrungen über Anionenaustauschprozesse[1] kann angenommen werden, daß k_3 jedenfalls nicht kleiner als 10^{-2} ist. (Tatsächlich gefunden wurden Werte von der Größenordnung 10.) $[R_2HX]$ beträgt beim verwendeten Austauscher 1,0. Setzt man diese Zahlenwerte in Gleichung (4) ein, so zeigt sich, daß bei den verwendeten Konzentrationen des Elutionsmittels die zweiten Terme in Zähler und Nenner bedeutend kleiner als die ersten Terme sind.

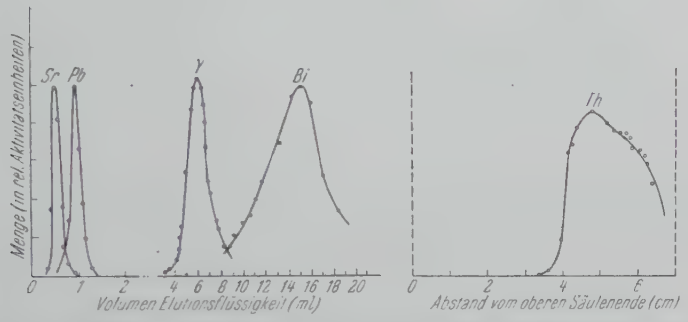
Unsere Versuche zeigen auch, daß die Stärke der Aufnahme von Komplexen der untersuchten Art in den verwendeten Austauscher nicht in erster Linie von der Ladungszahl bestimmt sein muß: der zweiwertige Thoriumkomplex ThX_2^{2-} wird bei allen untersuchten Konzentrationen des Elutionsmittels stärker aufgenommen als die dreiwertigen Komplexe YX_2^{3-} und BiX_2^{3-}. Eine auffallend starke Aufnahme der Thoriumkomplexe wurde bereits bei den Untersuchungen der ÄDTA-Komplexe beobachtet, dort konnten allerdings nur Thorium-ÄDTA-Komplexe mit dem Zusammensetzungsverhältnis 1 : 2 mit 1 : 1-Komplexen anderer Elemente verglichen werden. Daß der Einfluß der Ladungszahl auf die Bindungsstärke, d. h. der elektrostatische Anteil der Wechselwirkung Austauscher — Ion, gegenüber anderen, mehr spezifischen Faktoren zurücktreten kann, ist auch bei der Untersuchung der Aufnahme komplexer Kationen in Kationenaustauscher festgestellt worden[9].

Da die bisher diskutierten Versuche mit trägerfreien Mengen der Radioelemente durchgeführt wurden, drängte sich die Frage auf, ob sich starke Unterschiede in der Aufnahme bestimmter anionischer Komplexe nicht vielleicht dadurch ergeben, daß im Austauscher in kleiner Konzentration Stellen vorhanden sind, die — etwa auf Grund besonderer sterischer Verhältnisse — eine erhöhte Affinität für bestimmte Ionen zeigen. Um dies zu prüfen, wurden einige Versuche unter Zusatz von inaktivem Träger wiederholt, d. h. die Versuche nicht trägerfrei, sondern mit etwa $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ Mol von jedem der betreffenden Elemente durchgeführt. Die hierbei erhaltenen Verteilungskoeffizienten (Abb. 1) stimmen mit den für die trägerfreien Radioelemente ermittelten recht gut überein. Es besteht daher keine besondere Affinität für kleinste Mengen der untersuchten Ionen.

[9] *B. Baysal*, 2nd U. N. Internat. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Genf, September 1958, Bericht P 1600.

Anwendung für radiochemische Trennungen

Die Möglichkeit einer Trennung der untersuchten Elemente auf Grund des Adsorptionsverhaltens ihrer NTA-Komplexe wurde durch einen Versuch deutlich gemacht, bei dem alle fünf Elemente (^{90}Sr, ^{210}Pb, ^{90}Y, ^{210}Bi und ^{234}Th) trägerfrei gleichzeitig auf eine R_2HX-Säule gebracht und mit 0,1 m Na_2HX (bei pH = 6,1) eluiert wurden. Der Austritt der eluierten Elemente aus der Säule ist in Abb. 3a dargestellt. Thorium



a) Verteilung der Elemente im Eluat b) Verteilung des ^{234}Th auf der Säule

Abb. 3. Elution eines Gemisches der untersuchten Radioelemente mit 0,1 m Na_2HX aus einer mit HX^{2-} beladenen Dowex-1-Säule (Dimensionen der Säule: Durchmesser 2 mm; Länge 7 cm. 28 ml Elutionsflüssigkeit durchgeschickt)

wurde auf der Säule belassen, seine Verteilung ist in Abb. 3b dargestellt; es kann natürlich bei einer praktischen Trennung z. B. durch Steigerung der Konzentration des Elutionsmittels verhältnismäßig schnell eluiert werden.

Der eine von uns (M. W.) dankt dem I. Chemischen Institut der Universität Wien für die gewährte Gastfreundschaft und der polnischen Atomenergiebehörde (Biuro Pełnomocnika Rządu dla Spraw Wykorzystania Energii Jądrowej) für die Ermöglichung eines Studienaufenthaltes in Wien.

Die Papierelektrophorese von Phenolen

6. Mitteilung zur Kenntnis der Elektrophorese

Von

H. Berbalk und **I. Szabolcs**[1]

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 5. Februar 1959)

Es wird über die Papierelektrophorese ein- und mehrwertiger teilweise auch substituierter Phenole sowie einiger saurer Kupplungskomponenten für Azofarbstoffe berichtet. Nachweismittel und Wanderungsweiten unter vergleichbaren Versuchsbedingungen werden angegeben, desgleichen wird versucht, Zusammenhänge zwischen Konstitution und Laufweite zu finden.

Über die Papierelektrophorese von Phenolen finden sich in der Literatur nur verhältnismäßig wenige Angaben, die zudem auch nicht immer unter vergleichbaren Bedingungen erhalten wurden[2]. Es wurde bereits früher[3] darauf hingewiesen, daß sich gerade die Papierelektrophorese zur raschen Untersuchung dieser Substanzklasse besonders eignen müsse. In dieser Arbeit konnten wir auch über zwei stark saure Phenole (Pikrinsäure und 2,4-Dinitrophenol) berichten. Als Laufmittel wurde verdünnte Ameisensäure vom pH 2 verwendet, und es zeigte sich, daß schon das Dinitrophenol unter diesen Versuchsbedingungen eine zu kleine Wanderungsweite hatte. Es war daher naheliegend, an Stelle von Ameisensäure einen alkalischen Puffer, eventuell auch nur verdünnte Natronlauge zu verwenden. Die ersten Versuche wurden daher zunächst mit n/10 NaOH durchgeführt, doch waren die erhaltenen Flecken ziemlich verwaschen, so daß schließlich mit n/20 NaOH gearbeitet wurde. Hierbei konnten sehr scharfe Flecken bei großer Wanderungsweite und gutem Trenneffekt erzielt werden. Lediglich für leicht oxydierbare Phenole, wie z. B. Pyro-

[1] Diplomarbeit *I. Szabolcs*, Techn. Hochschule, Wien 1959.

[2] Vgl. z. B. *H. Michl*, J. Chromatogr. **1**, 93 (1958).

[3] *H. Berbalk* und *O. Schier*, Mh. Chem. **86**, 146 (1955).

gallol, Phloroglucin, Hydroxyhydrochinon u. ä., ist verd. NaOH allein nicht geeignet. Die durch den Luftsauerstoff im alkalischen Bereich bedingte Oxydation und damit Streifenbildung läßt sich jedoch durch Zusatz von etwa 2% Natriumsulfit zur Natronlauge vollständig unterbinden. Eine Erhöhung der Natriumsulfitmenge ist wegen der größeren Ionenstärke des Laufmittels und dem damit verbundenen Anwachsen des Querstromes ungünstig, eine Verringerung führt fast immer zu teilweiser Oxydation der untersuchten Phenole. Unter Beachtung dieser Voraussetzungen lassen sich somit auch sehr luftempfindliche Phenole papierelektrophoretisch untersuchen. Es darf jedoch nicht vergessen werden, daß ein Sulfitzusatz das pH der Grundlösung verändert und sich damit auch die scheinbaren Ionenbeweglichkeiten gegenüber denen in reiner NaOH ändern. Die so erhaltenen Werte sind in Tab. 1 in Klammern gesetzt.

In der Annahme, daß bei Verwendung von n/10 NaOH die verwaschenen Flecken durch Erhöhung der Viskosität des Laufmittels etwas schärfer würden, hatten wir auch versucht, diesem bis zu 50% Glyzerin zuzusetzen, jedoch ohne besonderen Erfolg. Eine Änderung der Wanderungsweiten tritt durch diesen Zusatz ebenfalls nicht ein.

Um die Abhängigkeit der Laufweite vom pH zu untersuchen, was mit NaOH nur in sehr beschränktem Maße möglich gewesen wäre, verwendeten wir übliche Veronalpuffer verschiedenen pH-Wertes. Bei pH 6,9 sinkt die Wanderungsweite der meisten untersuchten Phenole fast auf den Wert 0, eine Trennung ist also nicht mehr möglich. Bei pH 8,0 ist die Dissoziation der Phenole noch immer stark zurückgedrängt, während die untersuchten Farbsäuren bereits gute und analytisch verwertbare Laufweiten zeigen. Diese Tatsache ist verständlich, da die in Tab. 2 angeführten Kupplungskomponenten durchweg über SO_3H-Gruppen verfügen, die eine hohe Dissoziation und damit große Wanderungsweite bedingen und auch im sauren pH-Bereich noch zur Bewegung im elektrischen Feld befähigt sind. Ein Puffer pH 8 eignet sich daher sehr gut zur Trennung dieser oder ähnlicher Farbsäuren von den weniger stark sauren Phenolen. Die in Tab. 2 für die einzelnen Puffer angeführten Werte täuschen eine Erhöhung der relativen Wanderungsweiten mit fallendem pH-Wert vor. In Wirklichkeit sinkt jedoch die Laufweite der Bezugssubstanz α-Naphthol immer stärker ab, während die der entsprechenden Säure ziemlich unverändert bleibt, wodurch sich die ansteigenden Relativwerte erklären.

Um von den mitunter stark schwankenden absoluten Wanderungsweiten, bedingt durch geringfügige Schwankungen vor allem der Streifentemperatur und -feuchtigkeit, unabhängig zu werden, haben wir alle angegebenen Werte auf die Laufweite von α-Naphthol = 100 umgerechnet, sie sind damit gut reproduzierbar geworden.

Der Nachweis der Substanzen nach der Elektrophorese erfolgte in

allen Fällen durch Besprühen der kurz an der Luft getrockneten Streifen mit diazotierter Sulfanilsäure. Dabei ist es zweckmäßig, diese Lösung mit HCl anzusäuern, so daß die Kupplung am Streifen annähernd neutral erfolgt, da im alkalischen Bereich (Zusatz von 10% Natriumcarbonat) fast immer diffuse Flecken erhalten werden. Phenol, Chlorphenol und andere nieder substituierte Phenole liefern mit diazotierter Sulfanilsäure allerdings nur schwach gefärbte (gelb bis gelborange) Flecken, so daß sich in diesen Fällen das Sprühen mit tetrazotiertem Dianisidin besser bewährt hat. Man erhält eine bathochrome Farbverschiebung (für Phenol z. B. von Gelb nach Rot) und damit bessere Sichtbarkeit der getrennten Phenole. Die Kupplung muß dann allerdings im alkalischen Milieu durchgeführt werden. Sollte die Färbung nicht intensiv genug sein, so kann man mit n/10 NaOH schwach nachsprühen. Die tetrazotierte Dianisidinlösung ist auch im Eisschrank nur kurze Zeit haltbar, sie soll deshalb stets frisch bereitet werden.

Es wäre naheliegend, die Phenole mit $FeCl_3$-Lösung sichtbar zu machen, doch versagt dieser Nachweis bei den niederen Gliedern dieser Reihe unter den Bedingungen, die am Papier nach der Elektrophorese vorliegen, desgleichen ist die Verwendung von *Millons* Reagens wegen der geringen Haltbarkeit der Färbung nicht geeignet. Nitrierte Phenole bzw. die eigentlich vorliegenden Phenolate zeigen meist eine gelbe Eigenfarbe, so daß sie auch ohne Sprühmittel erkennbar sind. Wo jedoch ihre Erkennung Schwierigkeiten macht, kann man die Streifen mit einer alkoholischen Lösung von Umbelliferon besprühen. Unter der UV-Lampe werden nitrierte Substanzen dann als dunkle Flecke auf bläulich leuchtendem Grund sichtbar, da Nitrogruppen bekanntlich die Fluoreszenz löschen. Damit ist auch eine Unterscheidung zwischen nitrierten und nicht nitrierten Phenolen möglich.

Während der Durchführung unserer Untersuchungen wurden uns zwei Arbeiten von *M. Vietti-Michelina*[4] bekannt, die sich ebenfalls mit der Trennung von Nitrophenolen beschäftigen. Die Trennung dreier Dinitrophenole wurde mit einem Citratpuffer bei pH 5,3 und guter Auftrennung durchgeführt, während o-, m- und p-Nitrophenol in einem Phosphatpuffer pH 7.8 untersucht wurden. Dabei konnte o-Nitrophenol nicht mehr nachgewiesen werden, es verschwand. Im Gegensatz zum oben genannten Verfasser konnten wir jedoch auch diese Substanz einwandfrei nachweisen. Eine papierelektrophoretische Trennung des bei der Nitrierung von Phenol[5] gebildeten o- und p-Nitrophenols verlief ebenfalls zufriedenstellend.

Auf Grund der früheren Ergebnisse bei Carbonsäuren[3, 6] haben

[4] *M. Vietti-Michelina*, Z. analyt. Chem. **157**, 266 und 267 (1957).
[5] Vgl. *L. Gattermann*, „Die Praxis des organischen Chemikers".
[6] *H. Berbalk* und *O. Schier*, Mh. Chem. **88**, 1095 (1957).

wir auch für Phenole mit einem gewissen Zusammenhang zwischen der Dissoziationskonstante und der Wanderungsweite gerechnet. Aus

Tabelle 1. Relative Wanderungsweite, Dissoziationskonstante und Farbreaktion (mit diazotierter Sulfanilsäure) einiger Phenole

Substanz	W_N*	k_s	°C	Farbe
Phenol	126	$1{,}28 \cdot 10^{-10}$	20	zitronengelb
o-Kresol	120	$6{,}3 \cdot 10^{-11}$	25	orangegelb
m-Kresol	101	$9{,}8 \cdot 10^{-11}$	25	goldgelb
p-Kresol	110	$6{,}7 \cdot 10^{-11}$	25	rosa
1,4,5-Xylenol	94	—	—	orange
1,3,5-Xylenol	98	—	—	goldgelb
1,2,5-Xylenol	96	—	—	orange
o-Nitrophenol	145	$6{,}8 \cdot 10^{-8}$	25	orangegelb (Eigenfarbe)
m-Nitrophenol	125	$5{,}3 \cdot 10^{-9}$	25	gelb (Eigenfarbe)
p-Nitrophenol	117	$7{,}0 \cdot 10^{-8}$	25	gelb (Eigenfarbe)
o-Chlorphenol	144	$3{,}6 \cdot 10^{-8}$	25	gelb
m-Chlorphenol	125	—	—	gelb
p-Chlorphenol	127	$2{,}1 \cdot 10^{-8}$	25	rosa
p-Bromphenol	122	—	—	gelborange
p-Jodphenol	112	—	—	gelb
Brenzcatechin	181	$1{,}4 \cdot 10^{-10}$	20	violett
Resorcin	189	$1{,}45 \cdot 10^{-10}$	25	gelb
Hydrochinon	161	$4{,}5 \cdot 10^{-11}$	20	braungelb
Pyrogallol	193 (221)	—	—	braun
Phloroglucin	233 (248)	—	—	gelbbraun
Hydroxyhydrochinon	204 (190)	—	—	braun
1-Naphthol	100	—	—	karminrot
2-Naphthol	89	$2{,}5 \cdot 10^{-10}$	20	orange
2,3-Dihydroxynaphthalin	82	—	—	braun
2,6-Dihydroxynaphthalin	161	—	—	braun
2,7-Dihydroxynaphthalin	143	—	—	braunviolett
1-Hydroxyanthrachinon	44	—	—	rot
o-Hydroxydiphenyl	65	—	—	orange
o,o'-Dihydroxydiphenyl	107	—	—	gelb
Salicylalkohol	153	—	—	goldgelb
Salicylaldehyd	138	—	—	zitronengelb
Salicylsäure	162	—	—	violett
p-Thiokresol	160	—	—	gelb (mit Bleiacetat)
p-Nitrothiophenol	139	—	—	gelb (Eigenfarbe)

* Wanderungsweiten (bezogen auf diejenige von 1-Naphthol = 100).

Tab. 1 läßt sich jedoch eine derartige Abhängigkeit nicht entnehmen. Wir haben aber in der oben erwähnten Arbeit schon darauf hingewiesen, daß sich Pikrinsäure und 2,4-Dinitrophenol wesentlich anders verhalten als Carbonsäuren. Die vorliegende Untersuchung zeigt nun, daß diese

Tabelle 2. Relative Wanderungsweiten saurer Kupplungskomponenten bei verschiedenen pH-Werten, bezogen auf 1-Naphthol = 100.

Substanz	n/20 NaOH	Veronalpuffer		Farbe
		pH 9,8	pH 6,9	
C-Säure 1-Hydroxynaphthalin-8-sulfonsäure	195	282	577	rot
Nevile-Winthersäure, 1-Hydroxynaphthalin-4-sulfosäure	201	305	600	rot
Schäffer-Säure, 2-Hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure	192	257	580	orange
R-Säure 2-Hydroxynaphthalin-3,6-disulfosäure	211	344	1300	orangerot
G-Säure 2-Hydroxynaphthalin-6,8-disulfosäure	224	362	1660	orangegelb
Chromotrop-Säure, 1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-disulfosäure	236	384	1920	purpur
J-Säure 5-Hydroxy-2-aminonaphthalin-7-sulfosäure	188	257		orange
γ-Säure 8-Hydroxy-2-aminonaphthalin-6-sulfosäure	197	261		braun
S-Säure 8-Hydroxy-1-aminonaphthalin-4-sulfosäure	211	281		blauviolett
H-Säure 8-Hydroxy-1-aminonaphthalin-3,6-disulfosäure	274	384		rotviolett
1-Naphthol	100	100	100	

beiden Phenole keinen Ausnahmefall darstellen. So nimmt z. B. die Wanderungsweite in der Reihe der Kresole von o- über p- nach m-Kresol ab, während die Abnahme der Dissoziationskonstanten von m- über p- nach o-Kresol verläuft. Auch der Vergleich von Phenol mit m-Nitrophenol, die beide die gleiche Laufweite aufweisen, zeigt keinerlei Übereinstimmung mit den zugehörigen Dissoziationskonstanten. Es scheinen jedoch die Dissoziationskonstanten, die der Literatur entnommen wurden, in manchen Fällen recht ungenau zu sein. So finden sich z. B. im *Landolt-Börnstein-Roth-Scheel*, „Physikal.-chem. Tabellen", 5. Aufl., für p-Chlorphenol folgende Werte: $2{,}1 \cdot 10^{-8}$ (25° C). $3{,}5 \cdot 10^{-10}$ (18° C) und $4 - 7 \cdot 10^{-10}$ (25° C), die Streuung beträgt also beinahe zwei Zehnerpotenzen. Ein Temperatureinfluß in diesen Größenordnungen ist mehr als unwahrscheinlich, wie die folgende Abhängigkeit der Dissoziationskonstante von der Temperatur bei Phenol zeigt:

10° C $0{,}60 \cdot 10^{-10}$
15° C $0{,}73 \cdot 10^{-10}$
25° C $1{,}09 \cdot 10^{-10}$
40° C $1{,}73 \cdot 10^{-10}$
50° C $2{,}37 \cdot 10^{-10}$

Ein Fehler bei der Bestimmung der Laufweiten ist mit größter Sicherheit ebenfalls auszuschalten, da in allen Fällen die entsprechenden Substanzen nebeneinander, also unter streng vergleichbaren Bedingungen, am gleichen Streifen wanderten und sich hier die Unterschiede der Wanderungsweiten einwandfrei erkennen ließen. Es bliebe somit nur die Annahme einer verschieden starken Adsorption am Papier zur Erklärung dieses etwas unerwarteten Verhaltens der Phenole. Eine eindeutige Erklärung kann jedenfalls hier noch nicht gegeben werden.

Trotzdem lassen sich aber gewisse Schlüsse aus den Werten der Tab. 1 ziehen. Ist im Phenol ein aromatischer Wasserstoff durch Methyl oder Halogen ersetzt, so wandert das o-Substitutionsprodukt am schnellsten, gefolgt vom p-Derivat, während die m-Verbindung die kleinste Laufweite zeigt. Ist der Substituent eine Nitrogruppe, so läuft die m-Verbindung schneller als das entsprechende p-Derivat, aber immer noch langsamer als das o-Isomere. Dieser Befund würde sich mit der Wirkung von Substituenten erster und zweiter Ordnung decken. In der Reihe Brenzcatechin/Resorcin/Hydrochinon scheint jedoch die zweite OH-Gruppe wie ein Substituent zweiter Ordnung zu wirken, denn hier wandert die m-Verbindung nicht nur schneller als das p-Isomere, sondern sogar etwas rascher als das o-Derivat, wenngleich dieser Unterschied nicht erheblich ist und noch innerhalb der Fehlergrenze liegen dürfte. In der Reihe p-Chlorphenol/p-Bromphenol/p-Jodphenol ist der Abfall der Wanderungsweiten zu erwarten, da auch die Acidität in gleicher Weise fällt. Die Werte für Pyrogallol, Phloroglucin und Hydroxyhydrochinon in reiner n/20 NaOH weichen von denen in mit Sulfit versetzter Lauge nicht nur bezüglich ihrer Größe, sondern auch in der Reihenfolge etwas ab. Die Größenabweichung erklärt sich aus dem veränderten pH des Laufmittels, die scheinbare Verschiebung der ursprünglichen Reihe Phloroglucin/Hydroxyhydrochinon/Pyrogallol (nach fallenden relativen Laufweiten) zu Phloroglucin/Pyrogallol/Hydroxyhydrochinon bei Sulfitzusatz ist darin zu suchen, daß die entsprechenden Flecken in reiner Lauge sehr stark verwaschen sind und ihre Schwerpunkte deshalb nur ungenau ausgemessen werden können. Die in Tab. 1 in Klammern angeführten Werte sind daher als die richtigen anzusehen. Da für eine große Zahl untersuchter Phenole in der Literatur keine Dissoziationskonstanten gefunden werden konnten, erscheinen weitere Schlüsse über den Zusammenhang zwischen Laufweite und Struktur vorderhand nicht angebracht.

Die am Ende der Tab. 1 angeführten beiden Thiophenole zeigen einerseits, daß das hier beschriebene Analysenverfahren auch für diese Substanzklasse anwendbar ist, andererseits ergibt sich wieder eine Parallele mit der bekannten Tatsache, daß Thiophenole saurer sind als die entsprechenden O-Analogen, kenntlich an der größeren Wanderungsweite (p-Kresol 110, p-Thiokresol 160 und p-Nitrophenol 117 gegenüber p-

Nitrothiophenol 139). Der Nachweis der Thiophenole erfolgt, sofern sie nicht bereits über Eigenfarbe verfügen, durch Besprühen mit einer Bleiacetatlösung, wodurch sie als gelbe Flecken sichtbar werden.

Die Tab. 2 zeigt, daß die Papierelektrophorese ein ausgezeichnetes Analysenverfahren zur schnellen Trennung von Kupplungskomponenten für Azofarbstoffe darstellt. Auf das scheinbare Ansteigen der Laufweiten in annähernd neutralem Puffer wurde bereits früher hingewiesen. Diese hohen Werte sind nicht gut reproduzierbar und wahrscheinlich auch ungenau wegen des äußerst ungünstigen Laufweitenverhältnisses zur Bezugssubstanz α-Naphthol (etwa 1:20!). α-Naphthol wurde jedoch auch in diesem ungünstigen Falle verwendet, um wenigstens annähernd mit den anderen untersuchten Phenolen vergleichbare Werte zu erhalten. Für analytische Zwecke wird man besser eine andere Vergleichssubstanz wählen. Die Trennung eines Gemisches aus α-Naphthol (100), γ-Säure (261), Nevile-Winther-Säure (305) und G-Säure (362) in einem Veronalpuffer pH 9,8 läßt sich in etwa 20 Min. ohne Schwierigkeiten durchführen. Das Gemisch wird zwecks besserer Trennung in Form eines Streifens aufgegeben. Einige weitere Trennungen verliefen ebenfalls zufriedenstellend.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Papierelektrophorese auch für Phenole ein geeignetes Schnellanalysenverfahren darstellt, wobei mit kleinen Substanzmengen und einer Arbeitsdauer von etwa 20—30 Min. bei einer Feldspannung von rund 25 V/cm das Auslangen gefunden werden kann. Der Zusammenhang zwischen Laufweite und Struktur scheint allerdings komplizierter zu sein als bei den früher untersuchten Carbonsäuren und konnte durch die vorliegende Untersuchung bisher nicht geklärt werden, wenngleich eine gewisse Abhängigkeit der Wanderungsweite von der Dissoziationskonstante festgestellt werden konnte.

Experimenteller Teil

Alle untersuchten Phenole wurden in Form ihrer Natriumsalze (erhalten durch Lösen des entsprechenden Phenols in wenig verd. NaOH) auf Chromatographiepapierstreifen (S & S 2043 b) 6×30 cm aufgebracht. Die Streifen wurden zunächst in das jeweils verwendete Laufmittel (NaOH mit und ohne Sulfitzusatz, Veronalpuffer) etwa 5 Min. lang eingelegt und dann zwischen zwei Gummiwalzen bei gleichbleibendem Anpreßdruck von der überschüssigen Flüssigkeit befreit. Die Ausführung der Elektrophorese erfolgte in der früher[3] angegebenen Apparatur. Die angelegte Spannung betrug etwa 20 bis 25 V/cm, die Analysendauer 20—30 Min. Nach beendeter Trennung werden die Streifen an der Luft kurz getrocknet und mit dem jeweiligen Reagens besprüht. Für diesen Zweck eignet sich diazotierte Sulfanilsäure, die jedoch nicht, wie üblich, in 10proz. Sodalösung, sondern schwach sauer (n/20 HCl) angewendet wird. Die Kupplung erfolgt also in annähernd neutraler Lösung, wodurch schärfere Flecken erhalten werden. Niedere Phenole liefern meist

nur schwach gelbe Färbungen, so daß man in diesen Fällen besser tetrazotiertes Dianisidin, diesmal jedoch in alkal. Lösung, benützt. Phenole, die zur Kupplung nicht befähigt sind, werden mit schwach salzsaurer Ferrichloridlösung nachgewiesen, wobei nach dem Sprühen die Streifen neutral sein sollen.

Zur Trennung von Gemischen werden die Proben am besten in Form von Streifen aufgetragen, weil dadurch eine besser sichtbare Trennung nach der Elektrophorese erreicht wird. Phenole mit einander ähnlichen Laufweiten lassen sich vielfach durch ihre verschiedenen Farbreaktionen voneinander unterscheiden.

Bei Anwesenheit von an der Luft leicht oxydierbaren Phenolen empfiehlt sich ein Zusatz von etwa 2% Natriumsulfit zum Laufmittel. Die dadurch bedingte pH-Verschiebung und damit verbundene Änderung der Wanderungsweite muß bei der Auswertung berücksichtigt werden.

Synthesen von Heterocyclen, 20. Mitt.:

Eine Synthese von Di- und Trihydroxycumarinen

Von

E. Ziegler, H. Junek und **E. Nölken**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 25. Februar 1959)

Verbindungen vom Typ des Brenzcatechins, Resorcins und Hydrochinons reagieren mit Benzylmalonsäure-bis(2,4-dichlorphenol)-ester II bei etwa 250—280° zu Derivaten des Dihydroxy-, und die des Phloroglucins zu solchen des Trihydroxycumarins.

Für den Aufbau von 4-Hydroxycumarinen und ihren in 3-Stellung substituierten Derivaten stehen eine Reihe von Verfahren[1] zur Verfügung. Einige davon eignen sich auch für die Synthese von hydroxylierten 4-Hydroxycumarinen. *J. Boyd* und Mitarbeiter[2] gehen z. B. von entsprechenden methoxylierten o-Acylphenolen und Kohlensäurediäthylester und *Ch. Mentzer* und *P. Vercier*[3] von Methoxyphenolen und substituierten Malonsäurediäthylestern aus. Resorcin[4] und Phloroglucin[4] reagieren schon mit Cyanessigester, $ZnCl_2$ und HCl über Ketimine zu Dihydroxy- bzw. Trihydroxycumarin. Solche Cumarine sind hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens von verschiedenen Autoren[5–8] näher untersucht worden.

---

[1] Literaturzusammenstellung s. *E. Ziegler*, Österr. Chemiker-Ztg. **59**, 155 (1958).

[2] *J. Boyd*, *A. Robertson* und *W. B. Whalley*, Chem. Abstr. **42**, 4982 (1948).

[3] C. r. acad. sci. Paris **232**, 1674 (1951); mit *D. Molho*, Bull. Soc. Chim. France **1950**, 1248.

[4] *A. Sonn*, Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 1292 (1917). — *K. H. Bauer* und *F. Schoder*, Arch. Pharmaz. **259**, 53 (1921).

[5] *J. B. D. Mackenzie* und *A. Robertson*, J. chem. Soc. [London] **1949**, 497.

[6] *G. G. Badcock*, *F. M. Dean*, *A. Robertson* und *W. B. Whalley*, J. chem. Soc. [London] **1950**, 903.

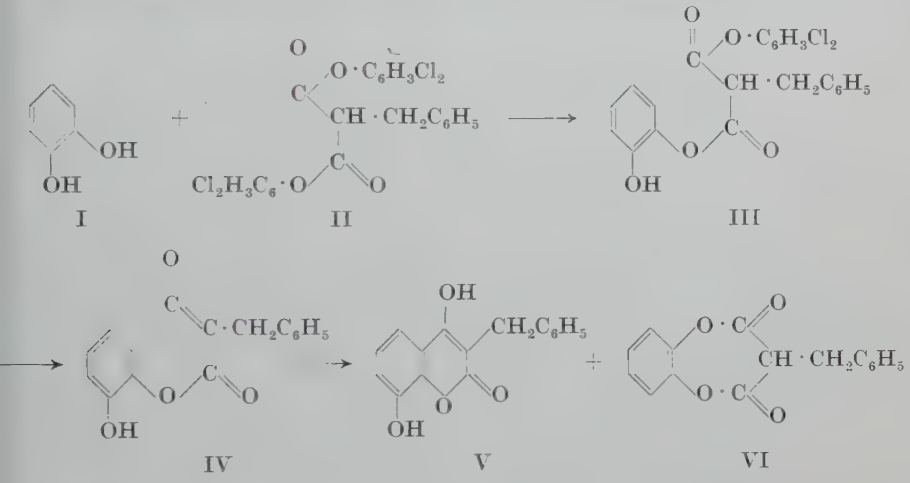
[7] *Y. Postovskii* und M. A. *Panyukowa*, Chem. Abstr. **46**, 4535 (1952).

[8] *S. Iguchi*, Chem. Abstr. **46**, 11187 (1952).

Die von *E. Ziegler* und *H. Junek*[9] ausgearbeiteten Synthesen, die einerseits auf einem Ringschluß von Malonsäurephenolestern durch $AlCl_3$, andererseits auf einem solchen von Phenolestern substituierter Malonsäuren durch Thermolyse beruhen, eignen sich nicht für die spezielle Darstellung von hydroxylgruppenhältigen 4-Hydroxycumarinen, da definierte Malonsäureester von Polyphenolen schwer bzw. überhaupt nicht zugänglich sind.

Ein mit viel Erfolg benütztes Reagens ist der Benzylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester II, mit dessen Hilfe leicht 4'-Hydroxy-pyronocumarine[10], 4-Hydroxy-pyrone-(2)[11], Pyronocyclene[12] und 5,8-Dioxo-2,3-benzo-1,4,7-dipyranopyrane[13] aufgebaut werden können. Ähnlich reagiert dieser Ester, wie anschließend gezeigt sein soll, auch mit Dihydroxy- und Trihydroxybenzolen.

Im Falle des Brenzcatechins verläuft die Reaktion mit II nicht sehr glatt, da nach der Umesterung (III) und Ketenesterbildung (IV) die Cyclisierung sowohl nach V als auch nach VI erfolgen kann.



Analog gebaute cyclische Ester des Brenzcatechins mit Oxal- und Bernsteinsäure sind von *C. A. Bischoff* und *A. v. Hedenström*[14] aufgefunden worden.

Aus Resorcin und II bildet sich 3-Benzyl-4,5-dihydroxycumarin (65% d. Th.), das sich mit $AlCl_3$ bei 215° zu 4,5-Dihydroxycumarin entbenzylieren läßt. Seine Alkalispaltung führt zum 2,6-Dihydroxy-

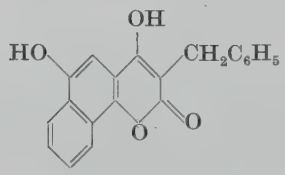
[9] Mh. Chem. **86**, 29 (1955); **87**, 212 (1956).
[10] *E. Ziegler, G. Wildtgrube* und *H. Junek*, Mh. Chem. **87**, 439 (1956).
[11] *E. Ziegler* und *H. Junek*, Mh. Chem. **89**, 323 (1958).
[12] *E. Ziegler, H. Junek* und *E. Nölken*, Mh. Chem. **89**, 678 (1958).
[13] *E. Ziegler* und *H. Junek*, Mh. Chem. **90**, 68 (1959).
[14] Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 3452 und 4075 (1902).

acetophenon[15, 16], es ist somit mit dem von *A. Sonn*[4] aus Resorcin und Cyanessigester synthetisiertem 4,7-Dihydroxycumarin nicht identisch.

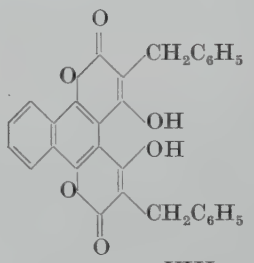
Zum 4,6-Dihydroxycumarin kann man vom Hydrochinon-monomethyläther und dem Ester II ausgehend kommen, wenn man das zwischendurch entstehende 3-Benzyl-4-hydroxy-6-methoxycumarin (60% d. Th.) gleichzeitig der Entbenzylierung und Entmethylierung unterwirft.

Phloroglucin reagiert bei 250° mit II zum 3-Benzyl-4,5,7-trihydroxycumarin (63% d. Th.). Im Falle des 2-Acetyl-phloroglucins bildet sich ebenfalls ein Derivat des 4,5,7-Trihydroxycumarins, bei dem jedoch die Lage der Acetylgruppe (-6 oder -8) nicht feststeht.

Naphthohydrochinon-(1,4) kann je nach Menge des eingesetzten Benzylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-esters II entweder zum 3-Benzyl-4,6-dihydroxy-7,8-benzocumarin VII (88% d. Th.) oder zum Vierkernprodukt VIII (50% d. Th.) reagieren.

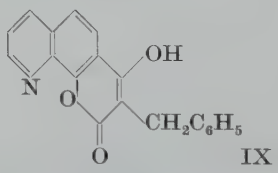


VII



VIII

Schließlich vermag auch 8-Hydroxychinolin eine Reaktion mit dem Ester II unter Bildung des in Lauge löslichen 3-Benzyl-4-hydroxy-(2′,3′:7,8-pyridino)-cumarin IX einzugehen.



IX

Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung der I. R. Geigy A. G., Basel, durchgeführt, für die wir danken.

Experimenteller Teil

1. Benzylmalonsäureester des Brenzcatechins (VI)

2,2 g Brenzcatechin und 9,6 g Benzylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester II werden vorerst 1 Std. auf 270° und dann nach Entfernen des Kühl-

[15] *A. Russel, I. R. Frye* und *W. L. Mauldin*, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1441 (1940).

[16] *P. L. Trivedi* und *S. Sethna*, J. Indian Chem. Soc. **28**, 245 (1951).

rohres noch 10 Min. auf 280—300° erhitzt. Durch Anreiben der Schmelze mit Benzol werden Nadeln erhalten (1 g), die aus Tetrachloräthan bzw. Nitrobenzol kristallisieren. Schmp. 253—255°, in Lauge unlöslich.

$C_{16}H_{12}O_4$. Ber. C 71,64, H 4,50. Gef. C 71,52, H 4,88.

2. 3-Benzyl-4,8-dihydroxycumarin (V)

Aus dem im vorhergehenden Versuch anfallenden Filtrat scheidet sich nach Abdunsten des Benzols ein Gemisch von Nadeln (VI) und Plättchen (V) ab. Eine Trennung kann durch fraktionierte Kristallisation aus Nitrobenzol (darin sind die Plättchen leichter löslich) bzw. Chlorbenzol (die Nadeln leichter löslich) erreicht werden. Das in Lauge lösliche Produkt (V) schmilzt bei 205 bis 207°.

$C_{16}H_{12}O_4$. Ber. C 71,64, H 4,50. Gef. C 71,84, H 4,79.

3. 3-Benzyl-4,5-dihydroxycumarin

1,65 g Resorcin werden mit 7,2 g Ester II vermischt, durch 45 Min. auf 250° erhitzt und die kristallin erstarrende Masse vorerst mit Toluol, dann mit Alkohol angerieben. Aus Alkohol, Eisessig oder Methanol-Wasser Plättchen vom Schmp. 261—262°. Ausb. 2,6 g = 65% d. Th. Die alkohol.-wäßrige Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine tiefblaue Farbe.

$C_{16}H_{12}O_4$. Ber. C 71,64, H 4,50. Gef. C 71,82, H 4,80.

4. 4,5-Dihydroxycumarin

0,9 g 3-Benzyl-4,5-dihydroxycumarin und 2 g $AlCl_3$ werden 3 Min. lang auf 215° erhitzt. Nach Zersetzen mit HCl wird aus verd. Lauge umgefällt. Aus H_2O Plättchen vom Schmp. 217°. Ausb. 0,5 g = 83% d. Th.; dunkelblaue $FeCl_3$-Reaktion.

$C_9H_6O_4$. Ber. C 60,67, H 3,39. Gef. C 60,47, H 3,48.

5. 2,6-Dihydroxy-acetophenon[15, 16]

1,5 g 4,5-Dihydroxycumarin werden in 20 ml 20proz. KOH gelöst und die Lösung 75 Min. zum Sieden erhitzt. Danach wird angesäuert und der anfallende Niederschlag mit Benzol ausgekocht. Nach Entfernen des unlöslichen Anteiles scheidet sich im Filtrat allmählich das 2,6-Dihydroxy-acetophenon aus. Grobe Balken aus H_2O vom Schmp. 153—154°.

$C_8H_8O_3$. Ber. C 63,15, H 5,30. Gef. C 63,20, H 5,39.

6. 3-Benzyl-4-hydroxy-6-methoxycumarin

0,65 g Hydrochinon-monomethyläther und 2,4 g Malonester II werden 1 Std. auf 250° und dann noch 45 Min. auf 300° erhitzt. Die kristallin erstarrende Masse reibt man mit wenig Benzol an. Ausb. 0,85 g = 60% d. Th. Aus Chlorbenzol, Tetrachloräthan, Amylacetat oder Dioxan Platten vom Schmp. 212°.

$C_{17}H_{14}O_4$. Ber. C 72,33, H 4,99. Gef. C 72,59, H 5,25.

7. 4,6-Dihydroxycumarin

0,7 g 3-Benzyl-4-hydroxy-6-methoxycumarin werden mit 1,35 g $AlCl_3$ 5 Min. auf 215° erhitzt. Nach Umfällen des Rohproduktes aus NaOH-HCl kristallisiert man aus verd. Alkohol oder Nitrobenzol. Lanzetten vom Schmp. 280—282° (u. Zers.). Ausb. 0,3 g = 65% d. Th.

$C_9H_6O_4$. Ber. C 60,67, H 3,39. Gef. C 60,76, H 3,51.

8. 3-Benzyl-4,5,7-trihydroxycumarin

1,25 g Phloroglucin und 4,8 g Malonester II werden nur 5 Min. auf 250° erhitzt. Das amorphe Rohprodukt kann durch Behandeln mit viel heißem Chlorbenzol (100 ml) vorgereinigt werden; der kristalline Rückstand läßt sich dann aus Eisessig, Tetrachloräthan oder Nitrobenzol in reiner Form erhalten. Ausb. 1,8 g = 63% d. Th. Die Platten schmelzen bei 260—261°. Blauschwarze $FeCl_3$-Reaktion.

$C_{16}H_{12}O_5$. Ber. C 67,60, H 4,25. Gef. C 67,55, H 4,55.

9. 3-Benzyl-6-(oder-8-?)-acetyl-4,5,7-trihydroxy-cumarin

Ein Gemisch von 0,8 g 2-Acetyl-phloroglucin und 2,9 g Benzylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester II wird 10 Min. lang auf 200° erhitzt, wobei bereits die Kristallisation beginnt. Nach Behandeln mit Aceton verbleiben 1,25 g = 83% d. Th. eines gelblichen Produktes, das sich in Lauge löst und bei 250° sublimiert. Aus Dioxan, Xylol oder Nitrobenzol Sternchen bis Spieße vom Schmp. 265° (u. Zers.).

$C_{18}H_{14}O_6$. Ber. C 66,26, H 4,32. Gef. C 66,39, H 4,54.

Die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid führt zu einem Triacetat vom Schmp. 125—127°. Farblose Kriställchen aus Tetrachlorkohlenstoff.

$C_{24}H_{20}O_9$. Ber. C 63,71, H 4,45. Gef. C 63,88, H 4,39.

10. 3-Benzyl-4,6-dihydroxy-7,8-benzocumarin (VII)

1 g Naphthohydrochinon-(1,4) und 2,4 g Ester II werden 30 Min. auf 250° erhitzt. Beim Erkalten der Schmelze kommt es bereits zur Kristallisation. Nach Anreiben mit Dioxan verbleiben 1,4 g = 88% d. Th. Aus Dioxan oder Nitrobenzol Balken, aus Eisessig oder Butanol Platten bzw. aus Chlorbenzol Nadelbüschel vom Schmp. 210,5°.

$C_{20}H_{14}O_4$. Ber. C 75,46, H 4,43. Gef. C 75,32, H 4,28.

11. Vierkernverbindung VIII

In diesem Falle werden 0,4 g Naphthohydrochinon-(1,4) mit 3 g Ester II 30 Min. auf 270° erhitzt, wobei schon aus der Schmelze Kristallisation erfolgt. Nach dem Anreiben mit Dioxan wird aus Nitrobenzol kristallisiert. Gelbe Nadelbündel vom Schmp. 322° (u. Zers.). Ausb. 0,6 g = 50% d. Th.

$C_{30}H_{20}O_6$. Ber. C 75,62, H 4,23. Gef. C 75,43. H 4,08.

Beim Acetylieren mit Acetanhydrid bildet sich ein Diacetat vom Schmp. 224°. Aus Eisessig, Xylol und Nitrobenzol gelbe Nadeln bis Prismen.

$C_{34}H_{24}O_8$. Ber. C 72,85, H 4,32. Gef. C 72,89, H 4,21.

12. 3-Benzyl-4-hydroxy-(2′,3′:7,8-pyridino)-cumarin (IX)

(Bearbeitet mit *U. Roßmann*)

Ein Gemenge von 1,5 g 8-Hydroxychinolin und 5,8 g Malonsäureester II wird durch 35 Min. auf 260° erhitzt. Nach Anreiben des Rohproduktes mit Benzol verbleiben 1,2 g = 40% d. Th. Substanz IX. Aus Nitrobenzol Plättchen vom Schmp. 295° (u. Zers.).

$C_{19}H_{13}NO_3$. Ber. C 75,24, H 4,32, N 4,62.
Gef. C 74,98, H 4,27, N 4,74.

Bei der Acetylierung mit Acetanhydrid entsteht ein Monoacetat vom Schmp. 200—201°. Lange Nadeln aus Aceton.

$C_{21}H_{15}NO_4$. Ber. C 73,03, H 4,38, N 4,06.
Gef. C 73,20, H 4,52, N 4,06.

Studien auf dem Gebiet der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation, XVIII. Mitt.:*

Über butylierte Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate

Von

G. Zigeuner und **H. Fitz**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 25. Februar 1959)

Mit Hilfe der Papierchromatographie werden die Vorgänge bei der Härtung von Methylolharnstoffen sowie bei der Herstellung butylierter Harnstoffharze aufgeklärt.

In der 17. Mitteilung dieser Reihe[1] wurde über die Umsetzung von Harnstoff und Formaldehyd in Butanol berichtet und festgestellt, daß die Erfassung sämtlicher hierbei entstehenden Produkte auf präparativem Weg nicht möglich sei. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Papierchromatographie der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate, mit deren Hilfe wichtige Aussagen über die Einheitlichkeit der einzelnen Kondensate sowie über die Vorgänge bei der Bildung butylierter Harnstoff-Formaldehyd-Harze gemacht werden können.

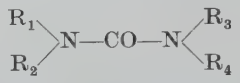
Methylolharnstoffe, Methylolharnstoffalkyläther, Biscarbamidomethyläther

Wie die Papierchromatogramme zeigen, ist der nach den verschiedenen Methoden hergestellte Monomethylolharnstoff I immer von geringen, nicht abtrennbaren Mengen Dimethylolharnstoff IV begleitet. Hingegen kann der Dimethylolharnstoff IV leicht rein dargestellt werden. Die Verätherung von Monomethylolharnstoff I mit Alkoholen und wenig Salzsäure führt zu viel Monomethylolharnstoff-alkyläther II bzw. III und wenig Dimethylolharnstoff-alkyläther V bzw. VI; die Ätherbildung ist

* Herrn Professor Dr. *M. Rebek* zum 70. Geburtstag gewidmet.

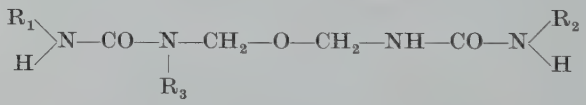
[1] *G. Zigeuner* und *W. Hoselmann*, Mh. Chem. **88**, 159 (1957).

immer von Methylenbrückenbildung begleitet, wobei Abkömmlinge des Methylendiharnstoffes XX, XXII, XXIII, XXV, XXVI und auch Dimethylentriharnstoffes XXIX (n = 2) gebildet werden. Bei gleicher Behandlung des Dimethylolharnstoffes IV konnten nur Dimethylolharnstoffdialkyläther V bzw. VI festgestellt werden.

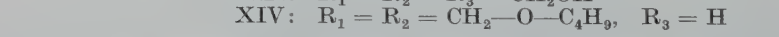


I: $R_1 = R_2 = R_3 = H$, $R_4 = CH_2OH$
II: $R_1 = R_2 = R_3 = H$, $R_4 = CH_2—O—CH_3$
III: $R_1 = R_2 = R_3 = H$, $R_4 = CH_2—O—C_4H_9$
IV: $R_1 = R_3 = H$, $R_2 = R_4 = CH_2OH$
V: $R_1 = R_3 = H$, $R_2 = R_4 = CH_2—O—CH_3$
VI: $R_1 = R_3 = H$, $R_2 = R_4 = CH_2—O—C_4H_9$
VII: $R_1 = R_3 = H$, $R_2 = CH_2OH$, $R_4 = CH_2—O—C_4H_9$
VIII: $R_1 = H$, $R_2 = R_3 = R_4 = CH_2OH$
IX: $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = CH_2OH$

Bei längerer Kondensation von Harnstoff und Formaldehyd in alkalischem Medium bzw. längerem Einwirken von wäßrigem Alkali auf Mono- und Dimethylolharnstoff bilden sich Dimethylenätherverbindungen[2], die als Verbindungen A, C und E bezeichnet wurden. Auf Grund der Elementaranalysen und des Verhaltens gegenüber Methanol und Salzsäure in der Kälte wurde angenommen[3], daß hier Gemische aus dem Biscarbamidomethyläther X, seinen Methylolverbindungen XI—XIII und Ätherketten XV (n = 2) vorliegen. Nach den papierchromatographischen Untersuchungen stellen die Verbindungen A, C und E Gemische von X—XIII mit Dimethylenätherkondensaten XV dar, in denen 3—8 Carbamidreste durch Dimethylenätherbrücken verbunden sind (n = 2—7).



X: $R_1 = R_2 = R_3 = H$
XI: $R_1 = CH_2OH$, $R_2 = R_3 = H$
XII: $R_1 = R_2 = CH_2OH$, $R_3 = H$
XIII: $R_1 = R_2 = R_3 = CH_2OH$
XIV: $R_1 = R_2 = CH_2—O—C_4H_9$, $R_3 = H$

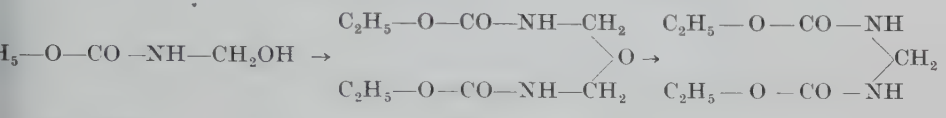


XV: R = H
XVI: $R = C_4H_9$

Über das Verhalten von Methylolharnstoffen beim Erhitzen sind am hiesigen Institut seit längerer Zeit Untersuchungen im Gange, deren

[2] *G. Zigeuner* und *R. Pitter*, Mh. Chem. **86**, 57 (1955).
[3] *G. Zigeuner*, Zusammenfassende Darstellung: Fette, Seifen, Anstrichmittel **56**, 973 (1954); **57**, 14, 100 (1955).

Ergebnisse anläßlich eines Vortrages[3] nur kurz gestreift wurden. Sie zeigen, daß die Härtung von Methylolharnstoffen analog der Härtung von Phenolalkoholen über die Dimethylenätherstufe verläuft. Das Methylolurethan XVII wird beim Erhitzen zunächst in den entsprechenden Dimethylenäther XVIII verwandelt; die Verätherung findet auch bei Anwesenheit von freiem Urethan statt. Erst bei höheren Temperaturen findet dann Spaltung der Dimethylenätherbrücken XVIII durch NH_2-Gruppen unter Bildung des Methylendiurethans XIX statt. Der Dimethylolharnstoffmonobutyläther VII geht bei der Härtung unter Wasserabspaltung in den Bisbutoxy-carbamidomethyläther XIV und unter Wasser- und Butanolabspaltung in den Harnstoffäther XVI (n = 2)



XVII XVIII XIX

über. Die Ausbildung von Dimethylenätherbrücken aus freien Methylolgruppen und Butoxymethylgruppen findet auch beim Stehen des Dimethylolharnstoff-monobutyläthers VII in wäßrigem Alkali statt und stellt einen Analogiefall zur Umätherung dar, welche bei Einwirkung von Alkoholen und Säuren auf Methylolharnstoff-alkyläther unter Austausch von Alkylgruppen erfolgt. Dieser an Abkömmlingen des Urethans bereits studierte Vorgang[4] kann auch bei Behandlung der Methyläther II bzw. V mit Butanol und Salzsäure beobachtet werden, wobei in glatter Reaktion die entsprechenden Butyläther III bzw. VI entstehen. Umgekehrt können die Butylreste wieder durch Methylreste ausgetauscht werden.

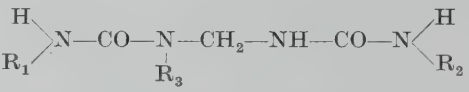
Die Härtung des Dimethylolharnstoffes IV führt zu einem Gemisch von Dimethylenätherverbindungen XI, XII, XV, welche eine ähnliche Zusammensetzung wie die Verbindung C zeigen. Der Nachweis der Dimethylenäthergruppen gelang durch Abbau mit Methanol-Salzsäure bzw. durch Überführung in den Dimethylolurondimethyläther[2].

Methylendiharnstoff XX

Mit Hilfe der Papierchromatographie konnte gezeigt werden, daß der nach *Kadowaki*[5] erhaltene Methylendiharnstoff XX immer von Dimethylentriharnstoff XXIX (n = 2) begleitet ist, welcher sich auch nach öfterem Umkristallisieren nicht entfernen läßt. Die von *Kadowaki*[5] beschriebenen Methylolverbindungen XXII und XXV sind nicht einheitlich, sondern stellen Gemische des Ausgangsmaterials mit XX, XXI,

[4] *G. Zigeuner* und *W. Hoselmann*, Mh. Chem. **88**, 5 (1957).
[5] *H. Kadowaki*, Bull. chem. Soc. Japan **11**, 248 (1936).

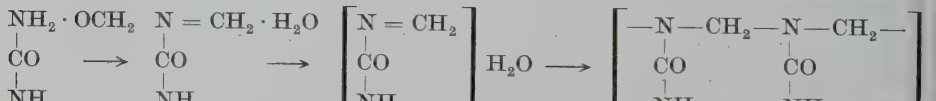
XXIII und XXVII dar. Reiner Methylendiharnstoff XX kann nach *Diels* und *Lichte*[6] aus dem Diacetylmethylendiharnstoff oder nach dem DRP 528 582[7] aus Harnstoff und Paraformaldehyd in Essigester gewonnen werden.



XX: $R_1 = R_2 = R_3 = H$
XXI: $R_1 = CH_2OH$, $R_2 = R_3 = H$
XXII: $R_1 = CH_2—O—CH_3$, $R_2 = R_3 = H$
XXIII: $R_1 = CH_2—O—C_4H_9$, $R_2 = R_3 = H$
XXIV: $R_1 = R_2 = CH_2OH$, $R_3 = H$
XXV: $R_1 = R_2 = CH_2—O—CH_3$, $R_3 = H$
XXVI: $R_1 = R_2 = CH_2—O—C_4H_9$, $R_3 = H$
XXVII: $R_1 = R_2 = R_3 = CH_2OH$
XXVIII: $R_1 = R_2 = R_3 = CH_2—O—C_4H_9$
XXIX: $H—(HN—CO—NH—CH_2)_n—NH—CO—NH_2$

Butylierte Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate

Bei Umsetzung von Harnstoff und Formaldehyd im Molverhältnis 1:1 in Butanol (pH 8—9, 80°) soll sich nach *Fahrenhorst*[8] kein Methylolharnstoff I, sondern lediglich ein Addukt XXX bilden, welches in saurem Medium über das Methylenharnstoffhydrat XXXI zum Trimethylenharnstoffhydrat XXXII reagiert. Bei weiterem Einwirken von Säuren soll das Trimethylenharnstoffhydrat XXXII zu unlöslichen Methylen-



XXX XXXI XXXII XXXIII

harnstoffen XXXIII polymerisieren. Als Beweis für seine Ansichten führt *Fahrenhorst*[8] Butanol-Wasser-Bilanzen an und meint, daß die von ihm beobachtete geringe Wärmetönung der Umsetzung im alkalischen Medium die Bildung von Methylolharnstoff I ausschließe. Nach unseren Untersuchungen[1] bilden sich jedoch aus Harnstoff + Formaldehyd in Butanol Monomethylolharnstoff I und Biscarbamido-methyläther X. Mit Hilfe der Papierchromatographie läßt sich zeigen, daß sich beim genannten Ansatz im alkalischen Medium viel Monomethylolharnstoff I neben Dimethylolharnstoff IV, dem Biscarbamido-methyläther X und seiner Methylolverbindung XI bilden. Daneben liegen

[6] *O. Diels* und *R. Lichte*, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2778 (1926).
[7] Friedlaender's Fortschr. Teerfarbenfabr. **18**, 2357.
[8] *H. Fahrenhorst*, Kunststoffe **45**, 43 (1955).

noch Harnstoff und freier Formaldehyd vor. Beim Ansäuern dieses Gemisches tritt weiterer Einbau von Formaldehyd unter Methylolgruppenbildung, Verätherung von Methylolgruppen sowie Methylenharnstoffbildung ein. Ein rechtzeitig unterbrochener Ansatz stellt ein Gemisch von Harnstoff, Mono- und Dimethylolharnstoff I und IV, den Butyläthern III und VI und Methylendiharnstoffen XX, XXIII und XXVI dar.

Die von *Fahrenhorst*[8] beobachtete geringe positive Wärmetönung der Reaktion spricht nicht gegen die Methylolharnstoffbildung; vielmehr wird die positive Reaktionswärme der Methylolharnstoffbildung durch die negative Lösungswärme des Harnstoffes in Butanol weitgehend kompensiert. Die Theorie von *Fahrenhorst*[8] über die Bildung der Methylenharnstoffe durch Polymerisation des Trimethylenharnstoffhydrates XXXII ist ebenfalls nicht stichhaltig, da die hier entstehenden Methylenharnstoffe, wie die Xylenolspaltung zeigt, lineare Struktur XXIX aufweisen. Ebenso entbehrt der Hinweis auf den trimeren Methylolmethylenharnstoff nach *Scheibler*, *Trostler* und *Scholz*[9] jeder Grundlage; dieses Kondensat besitzt nach *G. Zigeuner*[3] Dimethylenätherstruktur.

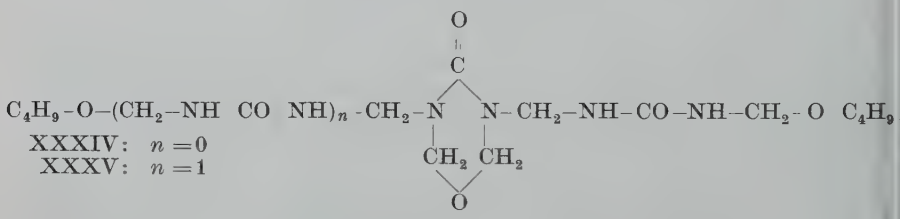
Zum Abschluß unserer Untersuchungen wurden die einzelnen Phasen eines unter technischen Bedingungen hergestellten butylierten Harnstoff-Formaldehyd-Harzes näher untersucht[10]. Die Endstufe der Kondensation im alkalischen Medium stellt ein Gemisch von Monomethylolharnstoff I, Dimethylolharnstoff IV und den Biscarbamidomethyläthern XI—XIII dar. Beim Ansäuern dieses Gemisches findet zunächst Mono- und Dimethylolharnstoff-butylätherbildung (III und VI) statt, im weiteren Verlauf der Reaktion tritt rasch Kondensation zu Abkömmlingen des Methylendiharnstoffes XXXIV und wahrscheinlich auch des Dimethylen-triharnstoffes XXXV ein, welche Uronringe und endständige Butoxy-methylgruppen tragen. Die Bildung der Uronringe wird teilweise unter Ringschluß der im alkalischen Medium gebildeten tertiären Methylole erfolgen, andererseits werden jedoch auch durch Kondensation von 2 Molekülen Dimethylolharnstoff-dibutyläther VI gebildete tertiäre Butoxymethylgruppen (XXVIII) unter Verseifung und Ringschluß mit endständigen Butoxymethylgruppen in Uronringe übergehen können. Schließlich wird die Uronbildung auch noch über Einbau von Formaldehyd im sauren Medium mit nachfolgendem Ringschluß vor sich gehen. Für die Strukturen XXXIV und XXXV sprechen neben den gefundenen R_F-Werten die Ergebnisse der Xylenolspaltung, das Verhalten gegenüber Methanol-Salzsäure sowie die Löslichkeit der butylierten und methylierten Kondensate.

[9] *H. Scheibler*, *F. Trostler* und *E. Scholz*, Angew. Chem. **41**, 1305 (1928).

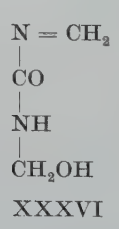
[10] Für die Beistellung des Harzes sind wir Herrn Doz. Dr. *F. Hanus* und Herrn Dr. *G. Zankl* von der Vianova A. G., Graz, zu Dank verpflichtet.

Bei Behandlung des butylierten Harzes mit Methanol-Salzsäure findet Umätherung unter Bildung methylierter Uronabkömmlinge statt. Durch Einwirkung von 2,4-Xylenol werden sowohl das butylierte als auch das methylierte Kondensat zu N,N,N′-Tris-(2-hydroxy-3,5-dimethyl-benzyl)-, N,N′-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-carbamid und 2,2′-Dihydroxy-3,5,3′,5′-tetramethyldiphenylmethan gespalten. Das Fehlen des N,N′-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethyl-benzyl)-urons deutet darauf hin, daß der Abbau der Methylenbrücken unmittelbar am Uronring erfolgt, worauf dieser dann unter Diphenylmethan-bildung gecrackt wird[11]. Das Auftreten von Tris-oxybenzylcarbamid und Diphenylmethan könnte auch auf das Vorliegen von Hexahydrotriazinringen hindeuten. Nach den am Trimethylentriurethan gewonnenen Erkenntnissen[12] ist jedoch nicht anzunehmen, daß Hexahydrotriazinringe in Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten unter den eingehaltenen Bedingungen durch Xylenol gespalten werden.

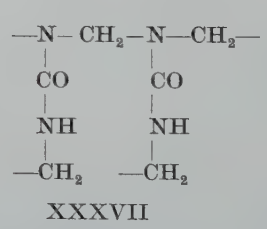
Ein aus dem Methylendiharnstoff XX mit 2,5 Mol Formaldehyd hergestelltes Kondensat zeigt dieselben Eigenschaften und Reaktionen



XXXIV: $n = 0$
XXXV: $n = 1$



XXXVI



XXXVII

wie das butylierte Harz. Infolge des geringen Unterangebotes an Formaldehyd konnten noch Methylendiharnstoffe (XXIII, XXVI) festgestellt und somit die Stabilität von Methylenbrücken unter den eingehaltenen Bedingungen bewiesen werden. Dem butylierten Harz ähnlich gebaute Kondensate wurden auch aus dem Dimethylolharnstoff-dibutyläther VI mit Formaldehyd beim Erhitzen in Butanol bei pH 5 gewonnen. Merkwürdigerweise kann der Dimethylolharnstoff-dibutyläther VI beim Er-

[11] Vgl. *G. Zigeuner* und Mitarbeiter, Mh. Chem. **86**, 517, 524 (1955); **87**, 406 (1956).

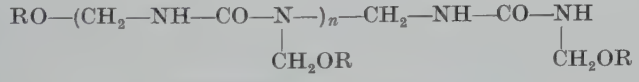
[12] *G. Zigeuner* und *H. Berger*, Mh. Chem. **84**, 1326 (1952).

hitzen in Butanol ohne Zugabe von Formaldehyd in ein Uronkondensat übergeführt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Bildung der butylierten Harnstoff-Formaldehyd-Harze über Methylolharnstoffe (I, IV) und Biscarbamidomethyläther (XI—XIII) verläuft, die im sauren Medium über die Butyläther III und VI in einer komplizierten Reaktion in Uronkondensate XXXIV und XXXV übergehen. Bei Kombination dieser Harze mit Alkydharzen wird, wie unsere Versuche beweisen, leicht Umätherung unter Verdrängung von Butoxyresten durch die Hydroxyle des Alkydharzes eintreten. Schließlich dürfte beim Einbrennen solcher Harzkombinationen eine Sprengung der Uronringe durch noch vorhandene freie Hydroxyle unter Umätherung erfolgen, wobei dann die entstehenden freien Methylole als Formaldehyd abgespalten werden und so zumindest zum Teil für die Formaldehydbelästigung verantwortlich sind.

Die von *Fahrenhorst*[13] auf Grund von Wasser-Butanol-Bilanzen für butylierte Harze angenommene Methylol-methylenharnstoffstruktur XXXVI entspricht nicht den Tatsachen, da solche Verbindungen bei Behandlung mit Methanol-Salzsäure in Dimethylolharnstoff-dimethyläther V bzw. polymere Methylenharnstoffe mit verzweigter Struktur XXXVII übergeführt werden müßten. Das Auftreten von V bzw. XXXVII konnte jedoch bei Umsetzung des butylierten Harzes mit Methanol-Salzsäure nicht nachgewiesen werden.

Die Härtung des Dimethylolharnstoff-dibutyläthers VI soll nach *Fahrenhorst*[13] ebenfalls zu einem Kondensat führen, in welchem Methylolmethylenharnstoffmoleküle XXXVI assoziiert sind. Wie die Ergebnisse der Papierchromatographie zeigen, unterscheidet sich ein solches Härtungsprodukt grundlegend von einem butylierten Harz und besteht aus einem Gemisch der einzelnen Glieder der polymerhomologen Reihe XXXVIII.



XXXVIII $R = C_4H_9$

Experimenteller Teil

In Weiterentwicklung einer Arbeit von *Masatada Hamada*[14] wurden unter Verwendung des gleichen Lösungsmittelgemisches, wie es *Hamada* angewendet hatte, die R_F-Werte einer Reihe weiterer Verbindungen bestimmt. Es wurde absteigend bei 18—21° auf Papierstreifen (13,5 × 5,6 cm) gearbeitet (S & S 2043 b/gl), wobei die Substanzen im Abstand von 3 cm aufgetragen wurden. Die von *Hamada*[14] angewandte Anfärbemethode mit *Tollens*-

[13] *H. Fahrenhorst*, Kunststoffe **45**, 219 (1955).

[14] *Masatada Hamada*, Kogyo-Nagaku Zashi **58**, Nr. 4 (1955).

Reagens bzw. Ninhydrin wurde durch folgende ersetzt: das getrocknete Chromatogramm wurde mit einem Gemisch (90 ml Methanol, 10 ml Wasser, 10 Tropfen Eisessig) durch Sprühen angefeuchtet, anschließend in eine Cl_2—ClO_2-Atmosphäre eingehängt (2—3 Min.), getrocknet und mit Benzidinacetat (1% Benzidin in 10proz. Essigsäure) besprüht. Die einzelnen Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate geben hierbei gut gefärbte blaue Flecken.

Die erwähnte Anfärbungsmethode ist nicht nur für stickstoffhältige Substanzen anwendbar, sondern auch für die Anfärbung von Phenolen, Dioxydiphenylmethanen usw.

Über die R_F-Werte gibt folgende Tabelle Auskunft („Methode I"):

	R_F-Wert
Dimethyloluron-dibutyläther	0,93
Dimethylolharnstoff-dibutyläther	0,90
Bisbutoxymethylcarbamido-methyläther (XIV)	0,84
Dimethylolmethylendiharnstoff-dibutyläther (XXVI)	0,84
Dimethyloluron-dimethyläther	0,84
Dimethylolharnstoff-monobutyläther (VII)	0,83
Monomethylolharnstoff-butyläther (III)	0,81
Dimethylolharnstoff-dimethyläther (V)	0,80
Monomethylolmethylendiharnstoff-butyläther (XXIII)	0,77
Dimethylolmethylendiharnstoff-dimethyläther (XXV)	0,76
Monomethylolharnstoff-methyläther (II)	0,71
Tetramethylol-methylendiharnstoff	0,70
Dimethylolharnstoff (IV)	0,65
Trimethylol-methylendiharnstoff (XXVII)	0,64
Trimethylol-biscarbamidomethyläther (XIII)	0,64
Monomethylolmethylendiharnstoff-methyläther (XXII)	0,62
Monomethylolharnstoff (I)	0,60
Dimethylolbiscarbamido-methyläther (XII)	0,59
Dimethylol-methylendiharnstoff (XXIV)	0,58
Harnstoff	0,56
Monomethylol-methylendiharnstoff (XXI)	0,51
Monomethylolbiscarbamido-methyläther (XI)	0,51
Methylendiharnstoff (XX)	0,46
Biscarbamidomethyläther (X)	0,46
Dimethylentriharnstoff (XXIX, n = 2)	0,38
„Dreiharnstoffäther" (XV, n = 2)	0,38

Zur Unterscheidung der Biscarbamidomethyläther und der Methylendiharnstoffe, welche gleiche R_F-Werte aufweisen, diente die Spaltmethode mit Methanol-HCl, wobei die Biscarbamidomethyläther X—XIII in die Methylolharnstoffmethyläther (II, V) übergeführt wurden, während die Methylendiharnstoffe (XX, XXI, XXIV, XXVII) entweder unverändert blieben (XX) oder in die Methyläther XXII und XXV umgewandelt wurden.

Zur Trennung der Methylolharnstoff-alkyläther erwies sich ein Lösungsmittelgemisch aus Butanol-Äthanol-Wasser (3:1:1) als besonders geeignet. Es wurde auf S & S 2043 b/gl bei Temperaturen von 20—24° absteigend gearbeitet.

	R_F-Wert
Dimethylolharnstoff-dibutyläther (VI)	0,90
Methylolharnstoff-monobutyläther (III)	0,81
Dimethylolharnstoff-dimethyläther (V)	0,71
Monomethylolharnstoff-monomethyläther (II)	0,55
Dimethylolharnstoff (IV)	0,39
Monomethylolharnstoff (I)	0,36
Harnstoff	0,35
Methylendiharnstoff (XX)	0,26

Papierchromatographische Trennung von Hydroxybenzylcarbamiden

Zur besseren Erfassung der bei der Xylenolspaltung von Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten auftretenden Spaltprodukte wurde die Papierchromatographie der in Frage kommenden Spaltkörper entwickelt. Als Lösungsmittel wurde ein Gemisch n-Dibutyläther, Cyclohexan, Eisessig (20:10:7) angewendet. Papier S & S 2043 b/gl, Methode absteigend, Temperatur 20—24°. Die Anfärbung gelang sowohl mit 5proz. wäßr. NaOH und Diazosulfanilsäure als auch nach der oben beschriebenen Methode mit Cl_2—ClO_2 und Benzidin.

	R_F-Wert
2,2′-Dihydroxy-3,5,3′,5′-tetramethyldiphenylmethan	0,95
N,N,N′-Tris-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-carbamid	0,91
N,N′-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-carbamid	0,81
N-Mono-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-carbamid	0,26

Härtung des Methylolurethans XVII

Der Nachweis der einzelnen Härtungsprodukte gelang mit Hilfe der Papierchromatographie. Als Laufmittel wurde n-Dibutyläther, Methanol, Wasser (50:50:5) verwendet; Temperatur 20—24°, absteigend, Papier S & S 2040 b/gl. Die Trennung gelingt nur dann, wenn bereits Entmischung der Bodenflüssigkeit eingetreten ist (nach etwa 3 Tagen).

	R_F-Wert
Methylendiurethan (XIX)	0,68
Biscarbäthoxyamido-methyläther (XVIII)	0,54
Methylolurethan (XVII)	0,42
Urethan	0,38

Entwickelt wurde mit Cl_2—ClO_2-Benzidin. Urethan ließ sich mit dieser Methode nicht erfassen und wurde mit *Tollens*-Reagens nachgewiesen.

0,5 g XVII wurden 1 Std. auf 82—85° erhitzt, wobei unter Abspaltung von 3% Formaldehyd etwas Urethan rückgebildet wurde. Neben unverändertem XVII wurde XVIII nachgewiesen.

Bei gleicher Behandlung bei 105° wurden 12% Formaldehyd abgespalten, daneben entstanden gleiche Mengen Äther XVIII neben unverändertem XVII.

Beim Erhitzen gleichmolarer Mengen Urethan und XVII auf 105° wurden 7% Formaldehyd abgespalten. Es wurden Urethan, XVII und XVIII nachgewiesen.

1 g XVIII wurde bei 1stdg. Härtung bei 110° nicht verändert.

2 g XVIII und 2 g Urethan wurden 1 Std. auf 110° erhitzt; im Reaktionsprodukt konnte neben unverändertem XVIII Methylendiurethan XIX nachgewiesen werden.

Härtung des Dimethylolharnstoffmonobutyläthers VII

a) 7,3 g III wurden in 30 ccm Wasser gelöst und mit 6,4 g 33proz. Formalin, welches mit Bariumhydroxyd auf pH 12 gebracht worden war, bei 20° versetzt. Nach 20—30 Min. tritt Abscheidung von VII ein. Nach 10stdg. Stehen in der Kälte wird abgenutscht und aus Essigester umkristallisiert. Schmp. 99—100°, Ausb. 57%.

$C_7H_{16}N_2O_3$. Ber. N 15,90, O 27,24. Gef. N 15,86, O 26,80.

b) 3,6 g III wurden in 20 ccm Wasser gelöst und bei pH 12 bei 50° mit 6,4 g 35proz. Formalin versetzt und 2 Stdn. stehen gelassen. Hierbei fällt der Äther XIV kristallin an und wird nach 10stdg. Stehen in der Kälte aufgearbeitet. Aus Äthanol dünne Stäbchen, Schmp. 176°.

$C_{14}H_{30}N_4O_5$. Ber. N 16,76, O 23,92. Gef. N 16,96, O 24,15.

c) Bei Behandlung von VII und XIV mit 0,1proz. CH_3OH—HCl bei 20° konnte in jedem Fall der Dimethylolharnstoff-dimethyläther V erhalten werden.

d) 1 g VII wurde 15 Min. auf 115° erhitzt (Butanol- und Wasserabspaltung!) und das Härtungsprodukt aus Äthanol mehrmals umkristallisiert. Feine Kristalle vom Schmp. 161—163°. Das Papierchromatogramm der Verbindung zeigt neben dem Äther XIV eine weitere Substanz, deren R_F-Wert zwischen denjenigen der Körper III und VI lag (Lösungsmittel n-Dibutyläther, Methanol, Aceton, Wasser 100:30:50:5, S & S 2043 b/gl. Durchlaufchromatogramm, absteigend).

Durch Methanol-HCl wird die Substanz in den Dimethylolharnstoff-dimethyläther V übergeführt.

XIV + XVI (n = 2). Ber. C 48,52, H 8,67, N 18,00.
Gef. C 48,23, H 8,43, N 18,22.

Härtung des Dimethylolharnstoffes

2 g Dimethylolharnstoff I wurden 2 Stdn. auf 125° erhitzt. Hierbei trat leichter Formaldehydgeruch auf. Das Härtungsprodukt war kristallin und im Gegensatz zum Ausgangsmaterial in heißem Wasser nur mehr sehr schwer löslich. Das Papierchromatogramm (Methode I) zeigte folgendes Bild: eine am Startpunkt hängen gebliebene Substanz, daneben viel Dimethylolbiscarbamido-methyläther XII, wenig Monomethyolharnstoff I, Dimethylolharnstoff IV, Biscarbamido-methyläther X, Monomethylolverbindung XI.

Bei Härtung von 0,2 g konnten nach 10—30 Min. im Papierchromatogramm Flecken festgestellt werden, welche den Ätherketten XV (n = 3, n = 4) zugeordnet werden können. Durch Behandlung mit Methanol-HCl wurden die Härtungsprodukte in viel Dimethylolharnstoff-dimethyläther V und wenig II umgewandelt.

Untersuchung eines butylierten Harzes

Harnstoff wurde mit Formaldehyd im Molverhältnis 1:2,5 in wäßr. alkal. Medium bei 70° kondensiert und entwässert. Das so erhaltene Kondensat stellt eine trübe, fein kristalline Paste dar, die noch deutlich Formaldehydgeruch aufweist. Die papierchromatographische Untersuchung zeigt, daß es sich hier um ein Gemisch von I, IV, XI—XIII handelt. Behandlung mit 1proz. CH_3OH—HCl führt zu wenig II neben viel V.

Das erhaltene Harnstoff-Formaldehyd-Kondensat wird mit Butanol und wenig Oxalsäure bei pH 5 zunächst bei 80° und schließlich nach Zugabe von weiterem Butanol mehrere Stdn. auf 90—95° erhitzt. Hierauf wird bei 60° entwässert und das überschüssige Butanol im Vak. entfernt. Das Endkondensat enthält noch 30—35% freies Butanol. Im Papierchromatogramm (Methode I, S. 218) zeigt sich ein länglicher Fleck mit einem R_F-Wert von 0,93. III und VI konnten nicht nachgewiesen werden. Das lösungsmittelfreie Harz löst sich leicht in Alkoholen, Chloroform, Aromaten, ist jedoch in Wasser unlöslich.

Methanol-HCl führt in der Kälte unter Umätherung zu einem Kondensat, dessen R_F-Wert bei 0,82 liegt. Eine analoge Verschiebung der R_F-Werte ist auch bei Umwandlung der Butyläther III und VI in die Methyläther II und V zu beobachten. Das methylierte Kondensat ist in Wasser, Chloroform und 2,4-Xylenol in der Kälte leicht, in Äther schwer löslich.

Umsetzung mit 2,4-Xylenol und alkohol. Salzsäure führt das butylierte und das methylierte Kondensat in Tris-oxybenzylcarbamid, Bis-oxybenzylcarbamid und Diphenylmethan über.

Überführung des Methylendiharnstoffes XX in das Uronkondensat XXXIV

5,28 g XX wurden mit 12 g 35proz. Formalin bei pH 8—9 1½ Stdn. bei 70° behandelt und bei 40° entwässert. Im Papierchromatogramm (Methode I, S. 218) lassen sich XXI, XXIV, XXVII sowie Tetramethylolmethylendiharnstoff nachweisen. Das Produkt wurde mit 50 g Butanol und 0,6 g wasserfreier Oxalsäure 30 Min. auf 80° erhitzt und nach Zugabe von 25 g Butanol 2 Stdn. auf 90—95° erwärmt, neutralisiert und bei 50° von überschüssigem Butanol befreit. Der Rückstand stellt ein mit feinen Kristallen durchsetztes Harz dar, welches nach den Ergebnissen der Papierchromatographie (Methode I) folgende Körper enthält: XXIII, XXVI und XXXIV (länglich ziehender Fleck mit R_F-Wert 0,93).

Bei Behandlung mit Methanol-HCl trat unter Umätherung Bildung der Äther XXII und XXV ein, daneben entstand in Analogie zum butylierten Harz ein Kondensat, welches einen länglich ziehenden Fleck mit einem R_F-Wert von 0,82—0,83 aufweist.

Papierchromatographie der Verbindungen A, C, E

Verbindung A: Gleiche Mengen X, XI, XII, XIII, daneben XV (n = 2, 3), ein am Startpunkt hängender Fleck entspricht XV (n = 5—8).

Verbindung C: Gleiche Mengen X, XI, XII, wenig XIII, XV (n = 2—4), stärkerer, am Startpunkt hängender Fleck.

Verbindung E: Gleiche Mengen X, XI, XII, daneben XV, (n = 2).

Einzelheiten über die genannten Experimente, die Veränderungen des Dimethylolharnstoff-dibutyläthers, Abbau der einzelnen Kondensate mit 2,4-Xylenol usw. können in der Dissertation von *H. Fitz*, Univ. Graz 1959, nachgesehen werden.

Kinetik und Mechanismus der Diazotierung, XIV. Mitt.[1]:

Gesamte Geschwindigkeitsgleichung der Diazotierung des Anilins in perchlorsaurer Lösung und Gesamtmechanismus der Diazotierung

Von

Hermann Schmid und **Christoph Essler**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 27. Februar 1959)

Es wird die gesamte Geschwindigkeitsgleichung der Diazotierung des Anilins in wäßriger Perchlorsäurelösung bis zur Perchlorsäurekonzentration 4 Mol/l bei 0° C ermittelt, das unterschiedliche Verhalten der Säuren bei der Diazotierung diskutiert und das bisherige Reaktionsschema der Diazotierung durch die neuen Ergebnisse ergänzt.

Es wurde eine systematische Untersuchung der Kinetik der Diazotierung des Anilins in Perchlorsäure der Konzentration 0,05 bis 4 Mol/l durchgeführt. Die für den ganzen Konzentrationsbereich gültige Geschwindigkeitsgleichung lautet:

$$\frac{d\,(C_6H_5N_2^+)}{dt} = T_1 + T_2 + T_3 + T_4 \qquad (1)$$

[1] I. *H. Schmid* und *G. Muhr*, Ber. dtsch. chem. Ges., **70**, 421 (1937); II. *H. Schmid*, Z. Elektrochem. **43**, 626 (1937); III. *H. Schmid*, Atti X. Congr. int. Chim. Roma **2**, 484 (1938); IV. *H. Schmid* und *A. Woppmann*, Mh. Chem. **83**, 346 (1952); V. und VI. *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, Mh. Chem. **84**, 829, 842 (1953); VII. *H. Schmid*, Mh. Chem. **85**, 424 (1954); Zusammenfassender Bericht: *H. Schmid*, Chemiker-Ztg. **78**, 565, 683 (1954); VIII. *H. Schmid*, Mh. Chem. **86**, 668 (1955); IX. *H. Schmid* und *A. F. Sami*, Mh. Chem. **86**, 904 (1955); X. *H. Schmid* und *E. Hallaba*, Mh. Chem. **87**, 560 (1956); XI. *H. Schmid* und *A. Woppmann*, Mh. Chem. **88**, 411 (1957); *H. Schmid*, Mh. Chem. **88**, 161, 344 (1957); XII. *H. Schmid* und *M. G. Fouad*, Mh. Chem. **88**, 631 (1957); *H. Schmid*, Österr. Pat. 191 399, Kl. 12 e_2, VI. 1957; *H. Schmid*, Chemiker-Ztg. **81**, 603 (1957); XIII. *H. Schmid* und *Ch. Essler*, Mh. Chem. **88**, 1110 (1957).

$$T_1 = k_1 \cdot [C_6H_5NH_3^+] \cdot [HNO_2]$$

$$T_2 = k_2 \cdot \frac{[C_6H_5NH_3^+] \cdot [HNO_2]^2}{[H^+]}$$

$$T_3 = k_3 \cdot [C_6H_5NH_3^+] \cdot [HNO_2] \frac{m \cdot \gamma^2}{a_{H_2O}}$$

$$T_4 = k_4 \cdot [C_6H_5NH_3^+] \cdot [HNO_2] \frac{m^2 \cdot \gamma^2}{a_{H_2O}}$$

wobei m die Molalität der Perchlorsäure, γ der Aktivitätskoeffizient der Perchlorsäure, a_{H_2O} die Aktivität des Wassers in der Perchlorsäurelösung und die eckig geklammerten Symbole die wirklichen Konzentrationen in Mol/l bedeuten.

Für 0° C errechneten wir folgende Werte je Min.:

$$k_1 = 2;\ k_2 = 450;\ k_3 = 2;\ k_4 = 1{,}75.$$

Mit diesen Werten ist in den Tabellen 1 bis 12 der Gesamtumsatz berechnet und dem experimentell gefundenen Gesamtumsatz[2] gegenübergestellt. Mit Ausnahme von zwei Versuchen[3], bei denen der Gesamtumsatz weit mehr als 10% des im Unterschuß befindlichen Reaktionspartners ist, sind die nach Gleichung (1) differentiell berechneten Geschwindigkeitsterme T_1 bis T_4 in den Tabellen verzeichnet. Daraus ist zu ersehen, in welchem Ausmaße die einzelnen Geschwindigkeitsterme zum Gesamtumsatze beitragen. Bei der Perchlorsäurekonzentration 1 Mol/l fallen alle vier Geschwindigkeitsterme ungefähr in gleichem Maße ins Gewicht. Der Unterschied gegenüber den bisher von uns veröffentlichten Beträgen der Geschwindigkeitskoeffizienten k_2[4] und k_4[5] ist darauf zurückzuführen, daß die gesamte Geschwindigkeitsgleichung zur genauen Ermittlung der Geschwindigkeitskoeffizienten in Rechnung zu setzen ist.

---

[2] Die Bestimmung des Umsatzes erfolgte in der gleichen Weise wie bei den früheren Untersuchungen. Der chemische Vorgang wurde in geeigneten Zeitabschnitten nach Reaktionsbeginn mittels phenolhaltiger Kalilauge unterbrochen und das entstandene p-Hydroxyazobenzol mittels des Zeissschen Stufenphotometers (Filter S 43) quantitativ bestimmt. Siehe *H. Schmid* und *A. Woppmann*, Anmerkung 1, IV.

[3] Für die Versuche mit einem Gesamtumsatz von über 10% und einer Säurekonzentration, bei der der Umsatz nach dem Term T_2 sehr viel kleiner als der Gesamtumsatz ist, wurde die integrierte Form der Geschwindigkeitsgleichung zur Berechnung des theoretischen Umsatzes verwendet. Wenn $[C_6H_5NH_3^+]_0 = a$ und $[HNO_2]_0 = b$, ist $x = \frac{1-z}{1/a - 1/b \cdot z}$ für $z = 10\,\frac{kt\,(a-b)}{2{,}3}$ und $k = k_1 + k_3 \frac{m \cdot \gamma^2}{a_{H_2O}} + k_4 \frac{m^2 \cdot \gamma^2}{a_{H_2O}}$. Wenn $a = b$, ist $x = \frac{kta^2}{1 + kta}$.

[4] *H. Schmid*, Mh. Chem. **85**, 435 (1954).

[5] *H. Schmid* und *A. F. Sami*, Anmerkung 1, IX.

Tabelle 1. Temperatur 0° C. $(HClO_4)^* = 0{,}05^{**}$, $m = 0{,}05$, $\gamma = 0{,}86$, $a_{H_2O} = 0{,}995$

$[C_6H_5NH_3^+]_0\dagger \cdot 10^3$	$[HNO_2]_0\dagger \cdot 10^3$	Zeit min	$T_1 \cdot 10^6$	$T_2 \cdot 10^6$	$T_3 \cdot 10^6$	$T_4 \cdot 10^6$	$[C_6H_5N_2^+] \cdot 10^6$ ber.	gef.
3	3	0,5	9,0	121,5	0,34	0,015	131	139
3	3	1	18,0	243,0	0,68	0,03	262	246

* $(HClO_4)$ bedeutet Mole Perchlorsäure pro Liter Lösung.
** Der Übersichtlichkeit halber werden die beiden Nullen der Dezimalstellen nicht geschrieben.
† Der Index 0 bringt zum Ausdrucke, daß die Konzentrationen die Anfangskonzentrationen sind.

Tabelle 2. Temperatur 0° C, $(HClO_4) = 0{,}1$, $m = 0{,}1005$, $\gamma = 0{,}81$, $a_{H_2O} = 0{,}99$

$[C_6H_5NH_3^+]_0 \cdot 10^3$	$[HNO_2]_0 \cdot 10^3$	Zeit min	$T_1 \cdot 10^6$	$T_2 \cdot 10^6$	$T_3 \cdot 10^6$	$T_4 \cdot 10^6$	$[C_6H_5N_2^+] \cdot 10^6$ ber.	gef.
1	1	2	4,0	9,0	0,27	0,02	13	12
1	3	2	12,0	81,0	0,81	0,07	94	107
2	1	3	12,0	27,0	0,81	0,07	40	43
2	2	2	16,0	72,0	1,07	0,09	89	80
2	3	2	24,0	162,0	1,61	0,13	188	209, 199
3	3	1	18,0	121,0	1,20	0,10	140	129, 143

Tabelle 3. Temperatur 0° C, $(HClO_4) = 0{,}2$, $m = 0{,}202$, $\gamma = 0{,}78$, $a_{H_2O} = 0{,}99$

$[C_6H_5NH_3^+]_0 \cdot 10^3$	$[HNO_2]_0 \cdot 10^3$	Zeit min	$T_1 \cdot 10^6$	$T_2 \cdot 10^6$	$T_3 \cdot 10^6$	$T_4 \cdot 10^6$	$[C_6H_5N_2^+] \cdot 10^6$ ber.	gef.
1	2	3	12,0	27,0	1,49	0,26	41	39
1	3	2	12,0	40,5	1,49	0,26	54	54
2	2	2	16,0	36,0	1,99	0,35	54	46
3	1	1,5	9,0	10,1	1,11	0,20	20	19
3	1	2	12,0	13,5	1,49	0,26	27	27
3	3	1	18,0	61,0	2,23	0,39	82	86, 82

Tabelle 4. Temperatur 0° C, $(HClO_4) = 0{,}3$, $m = 0{,}304$, $\gamma = 0{,}76$, $a_{H_2O} = 0{,}99$

$[C_6H_5NH_3^+]_0 \cdot 10^3$	$[HNO_2]_0 \cdot 10^3$	Zeit min	$T_1 \cdot 10^6$	$T_2 \cdot 10^6$	$T_3 \cdot 10^6$	$T_4 \cdot 10^6$	$[C_6H_5N_2^+] \cdot 10^6$ ber.	gef.
1	3	2	12,0	27,0	2,13	0,57	42	38
2	2	2	16,0	24,0	2,84	0,76	44	41
2	3	2	24,0	54,0	4,26	1,14	83	78
3	3	1	18,0	40,5	3,2	0,86	63	59, 67
5	0,5	2	10,0	3,7	1,77	0,47	16	14

Tabelle 5. Temperatur 0° C, $(HClO_4) = 0,4$, $m = 0,407$, $\gamma = 0,76$, $a_{H_2O} = 0,985$

$[C_6H_5NH_3^+]_0 \cdot 10^3$	$[HNO_2]_0 \cdot 10^3$	Zeit min	$T_1 \cdot 10^6$	$T_2 \cdot 10^6$	$T_3 \cdot 10^6$	$T_4 \cdot 10^6$	$[C_6H_5N_2^+] \cdot 10^6$ ber.	gef.
1	2	2	8,0	9,0	1,91	0,68	20	17
1	2	2,5	10,0	11,25	2,38	0,85	24	25
1	2	3	12,0	13,5	2,87	1,02	29	33
1	3	2	12,0	20,2	2,87	1,02	36	34
2	1	1,5	6,0	3,38	1,43	0,51	11	11
2	1	2	8,0	4,5	1,91	0,68	15	16, 15
2	1	3	12,0	6,75	2,87	1,02	23	19
2	2	2	16,0	18,0	3,82	1,36	39	43
3	3	1	18,0	30,4	4,3	1,53	54	51, 55

Tabelle 6. Temperatur 0° C, $(HClO_4) = 0,5$, $m = 0,511$, $\gamma = 0,76$, $a_{H_2O} = 0,98$

$[C_6H_5NH_3^+]_0 \cdot 10^3$	$[HNO_2]_0 \cdot 10^3$	Zeit min	$T_1 \cdot 10^6$	$T_2 \cdot 10^6$	$T_3 \cdot 10^6$	$T_4 \cdot 10^6$	$[C_6H_5N_2^+] \cdot 10^6$ ber.	gef.
1	3	2	12,0	16,2	3,6	1,6	33	32, 33
1	6	2	24,0	65,0	7,2	3,24	99	109
2	2	1	8,0	7,2	2,4	1,08	19	21
2	2	2	16,0	14,4	4,8	2,16	37	39
3	3	1	18,0	24,3	5,42	2,42	50	65, 47, 53
6	1	1	12,0	5,4	3,62	1,62	23	24
6	1	2	24,0	10,8	7,20	3,24	45	51

Tabelle 7. Temperatur 0° C, $(HClO_4) = 0,85$, $m = 0,89$, $\gamma = 0,79$, $a_{H_2O} = 0,97$

$[C_6H_5NH_3^+]_0 \cdot 10^3$	$[HNO_2]_0 \cdot 10^3$	Zeit min	$T_1 \cdot 10^6$	$T_2 \cdot 10^6$	$T_3 \cdot 10^6$	$T_4 \cdot 10^6$	$[C_6H_5N_2^+] \cdot 10^6$ ber.	gef.
1	3	1,5	9,0	7,14	5,13	4,00	25	24
1	3	2	12,0	9,5	6,84	5,34	34	32
2	2	1	8,0	4,3	4,57	3,56	20	24
2	2	2	16,0	8,5	9,14	7,12	41	43
2	3	1	12,0	9,5	6,84	5,34	34	31
3	1	1	6,0	1,6	3,42	2,67	14	16
3	2	1	12,0	6,35	6,84	5,34	31	35
3	3	0,5	9,0	7,2	5,15	4,01	25	33
3	3	1	18,0	14,3	10,3	8,01	51	56, 49
5	2	1	20,0	10,5	11,4	8,9	51	52

Tabelle 8. Temperatur 0° C, $(HClO_4) = 1{,}0$, $m = 1{,}05$, $\gamma = 0{,}82$, $a_{H_2O} = 0{,}96$

$[C_6H_5NH_3^+]_0 \cdot 10^3$	$[HNO_2]_0 \cdot 10^3$	Zeit min	$T_1 \cdot 10^6$	$T_2 \cdot 10^6$	$T_3 \cdot 10^6$	$T_4 \cdot 10^6$	$[C_6H_5N_2^+] \cdot 10^6$ ber.	gef.
1	3	1	6,0	4,05	4,4	4,05	19	24, 19
1	3	1,5	9,0	6,05	6,62	6,1	28	30
1	3	2	12,0	8,1	8,82	8,1	37	40, 39
1	3	3	18,0	12,1	13,23	12,2	56	59
1	6	2	24,0	32,5	17,6	16,2	90	100
2	2	1	8,0	3,6	5,89	5,4	23	29
2	2	1,5	12,0	5,4	8,8	8,1	34	34
2	2	2	16,0	7,2	11,78	10,85	46	45
2	3	1	12,0	8,1	8,8	8,1	37	42
3	1	2	12,0	2,7	8,8	8,1	32	33
3	2	1	12,0	5,4	8,8	8,1	34	31
3	3	1	18,0	12,15	13,2	12,15	56	63, 57
								55, 53
3	3	2	36,0	24,3	26,4	24,3	111	114

Tabelle 9. Temperatur 0° C, $(HClO_4) = 1{,}5$, $m = 1{,}61$, $\gamma = 0{,}93$, $a_{H_2O} = 0{,}94$

$[C_6H_5NH_3^+]_0 \cdot 10^3$	$[HNO_2]_0 \cdot 10^3$	Zeit min	$T_1 \cdot 10^6$	$T_2 \cdot 10^6$	$T_3 \cdot 10^6$	$T_4 \cdot 10^6$	$[C_6H_5N_2^+] \cdot 10^6$ ber.	gef.
1	1	1,5	3,0	0,45	4,44	6,06	14	15
1	3	1	6,0	2,7	8,9	12,5	30	35
1	3	2	12,0	5,4	17,8	25,0	60	59, 60
1	3	3	18,0	8,1	26,7	37,5	90	93
2	2	1	8,0	2,4	11,9	16,7	39	44
2	2	2	16,0	4,8	23,8	33,4	78	86, 85

Tabelle 10. Temperatur 0° C, $(HClO_4) = 2$, $m = 2{,}20$, $\gamma = 1{,}11$, $a_{H_2O} = 0{,}91$

$[C_6H_5NH_3^+]_0 \cdot 10^3$	$[HNO_2]_0 \cdot 10^3$	Zeit min	$T_1 \cdot 10^6$	$T_2 \cdot 10^6$	$T_3 \cdot 10^6$	$T_4 \cdot 10^6$	$[C_6H_5N_2^+] \cdot 10^6$ ber.	gef.
1	1	1	2,0	0,225	5,96	11,5	20	20
1	1	2	4,0	0,45	11,9	23,0	39	46, 41, 37
1	1	3	6,0	0,675	17,9	34,5	59	58
1	3	1	6,0	2,02	17,87	34,5	60	66
2	2	1	8,0	1,8	23,8	46,0	80	96, 86, 84
2	2	2	16,0	3,6	47,6	92,0	159	159
3	1	1	6,0	0,67	17,87	34,5	59	50
3	3	1	18,0	6,1	53,6	103,5	182	184

Tabelle 11. Temperatur 0° C, $(HClO_4) = 3$, $m = 3{,}43$, $\gamma = 1{,}65$, $a_{H_2O} = 0{,}83$

$[C_6H_5NH_3^+]_0 \cdot 10^3$	$[HNO_2]_0 \cdot 10^3$	Zeit min	$T_1 \cdot 10^6$	$T_2 \cdot 10^6$	$T_3 \cdot 10^6$	$T_4 \cdot 10^6$	$[C_6H_5N_2^+] \cdot 10^6$ ber.	gef.
1	1	1	2,0	0,15	22,5	67,4	92	93, 91, 92
1	3	0,5	3,0	0,675	33,7	101,0	138	143, 138
3	1	0,5	3,0	0,225	33,7	101,0	138	121

Tabelle 12. Temperatur 0° C, $(HClO_4) = 4$, $m = 4{,}83$, $\gamma = 2{,}77$, $a_{H_2O} = 0{,}73$

$[C_6H_5NH_3^+]_0 \cdot 10^3$	$[HNO_2]_0 \cdot 10^3$	Zeit min	$T_1 \cdot 10^6$	$T_2 \cdot 10^6$	$T_3 \cdot 10^6$	$T_4 \cdot 10^6$	$[C_6H_5N_2^+] \cdot 10^6$ ber.	gef.
1	1	1	—	—	—	—	343[3]	312
1	3	0,5	—	—	—	—	506[3]	492, 515

T_1 entspricht dem Geschwindigkeitsterm, den *E. D. Hughes, C. K. Ingold* und *J. H. Ridd*[6] für o-Chloranilin in Perchlorsäure von der Konzentration 0,005 bis 0,02 Mol/l und mit salpetriger Säure in Konzentrationen unter 10^{-4} Mol/l gefunden haben. Dieser Term wird auf die Reaktion des nichtionisierten Amins mit dem Nitrosoazidiumion zurückgeführt:

$$RNH_2 + NO \cdot H_2O^+ \longrightarrow RNH_2NO^+ + H_2O$$

$$NO \cdot H_2O^+ \overset{7}{\longleftarrow} HNO_2 + H^+$$

$$RNH_3^+ \longleftarrow RNH_2 + H^+$$

T_2 ist der Geschwindigkeitsterm von *H. Schmid* und *G. Muhr*[1, I]. Er resultiert aus den Reaktionen[8]:

$$RNH_2 + N_2O_3 \longrightarrow RNH_2NO^+ + NO_2^-$$

$$N_2O_3 \longleftarrow 2\,HNO_2$$

$$RNH_3^+ \longleftarrow RNH_2 + H^+$$

T_2 geht bei Perchlorsäurekonzentrationen unter 0,05 Mol/l in den Geschwindigkeitsterm von *H. Schmid* und *A. Woppmann*[1, IV]

$$T_2' = \frac{k' [C_6H_5NH_3^+] [HNO_2]^2}{k'' [H^+] + [C_6H_5NH_3^+]} \qquad (2)$$

---

[6] *E. D. Hughes, C. K. Ingold* und *J. H. Ridd*, J. Chem. Soc. [London] **1958**, 77.

[7] Zeichen für laufende Gleichgewichte (Gleichgewichte von Zwischenreaktionen), *A. Skrabal*, Z. Elektrochem. **40**, 235 (1934).

[8] *L. P. Hammett*, Physical Organic Chemistry. New York-London: McGraw-Hill Book Company 1940.

über. Nach den letzten Untersuchungen von *H. Schmid* und *A. Woppmann* in verd. Perchlorsäurelösungen ist für 0° C $k' = 45$[9]. k'' ergibt sich aus der Beziehung $k_2 = \frac{k'}{k''}$; also ist für 0° C $k'' = \frac{45}{450} = 0{,}1$.

Die Geschwindigkeit T_2' führen wir auf die nachstehende Reaktionsfolge[1, IV] zurück:

$$HNO_2 + H^+ \rightleftharpoons NO \cdot H_2O^+$$

$$NO \cdot H_2O^+ + NO_2^- \rightleftharpoons N_2O_3 + H_2O$$

$$N_2O_3 + C_6H_5NH_2 \longrightarrow C_6H_5NH_2NO^+ + NO_2^-$$

$$C_6H_5NH_3^+ \rightleftharpoons C_6H_5NH_2 + H^+.$$

Über den Term T_3 wird hier zum ersten Male berichtet. Er entspricht der Geschwindigkeitsgleichung der Nitrosierung des nichtionisierten Anilins durch Nitrosylperchlorat:

$$C_6H_5NH_2 + NOClO_4 \longrightarrow C_6H_5NH_2NO^+ + ClO_4^-.$$

Unter Berücksichtigung der *Brönsted*schen Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und den Aktivitäten der Reaktionspartner[10] ist:

$$T_3 = \varkappa \cdot a_{RNH_2}[NOClO_4].$$

Für

$$K_1 = \frac{a_{RNH_2} \cdot a_{H^+}}{a_{RNH_3^+}} = \frac{a_{RNH_2} \cdot \gamma \cdot m}{\gamma \cdot [RNH_3^+]}$$

ist

$$a_{RNH_2} = K_1 \frac{[RNH_3^+]}{m}.$$

$[NOClO_4]$ ergibt sich aus der Hydrolysenkonstante des Nitrosylperchlorats:

$$K_2 = \frac{a_{HClO_4} \cdot a_{HNO_2}}{a_{NOClO_4} \cdot a_{H_2O}} = \frac{a_{HClO_4} \cdot [HNO_2]}{a_{H_2O} \cdot [NOClO_4]}$$

und aus dem Zusammenhang der analytischen Konzentration der salpetrigen Säure (HNO_2) mit den wirklichen Konzentrationen der salpetrigen Säure $[HNO_2]$ und des Nitrosylperchlorats:

$$(HNO_2) = [HNO_2] + [NOClO_4].$$

Daraus errechnet sich:

---

[9] Dieser Wert und auch der von uns im Jahre 1952 mitgeteilte stehen in guter Übereinstimmung mit dem Betrage, den *E. D. Hughes, C. K. Ingold* und *J. H. Ridd* im Jahre 1958 veröffentlichten. *H. Schmid* und *A. Woppmann*, l. c. Anmerkung 1, IV. *E. D. Hughes, C. K. Ingold* und *J. H. Ridd*, J. Chem. Soc. [London] **1958**, 65, 95.

[10] *H. Schmid*, Chemiker-Ztg. **78**, 569 (1954).

$$[HNO_2] = \frac{K_2 \cdot a_{H_2O}}{K_2 \cdot a_{H_2O} + m^2 \cdot \gamma^2} (HNO_2)$$

$$[NOClO_4] = \frac{m^2 \cdot \gamma^2}{K_2 \cdot a_{H_2O} + m^2 \cdot \gamma^2} (HNO_2)$$

und $$T_3 = \varkappa \cdot K_1 [RNH_3^+] (HNO_2) \frac{m \cdot \gamma^2}{K_2 \cdot a_{H_2O} + m^2 \cdot \gamma^2}. \quad (3)$$

Die Tendenz der Perchlorsäure, mit salpetriger Säure Nitrosylperchlorat zu bilden, ist weit geringer als die Tendenz der Salzsäure, mit salpetriger Säure Nitrosylchlorid zu bilden. Dieser Befund ergibt sich aus der Tatsache, daß der Term T_3 bei Perchlorsäure erst bei viel höherer Säurekonzentration in Erscheinung tritt als der entsprechende Term bei Salzsäure.

Ein Vergleich von T_3 mit der entsprechenden Geschwindigkeitsgleichung von *H. Schmid* für Nitrosylchlorid[10] führt also zu dem Schlusse, daß bei den gegebenen Molalitäten $m^2\gamma^2$ gegenüber $K_2 \cdot a_{H_2O}$ zu vernachlässigen ist, daß also:

$$T_3 = \frac{\varkappa K_1}{K_2} [RNH_3^+] (HNO_2) \frac{m \cdot \gamma^2}{a_{H_2O}} =$$

$$= \frac{\varkappa K_1}{K_2} [RNH_3^+] [HNO_2] \frac{m \cdot \gamma^2}{a_{H_2O}} =$$

$$= k_3 [RNH_3^+] [HNO_2] \frac{m \cdot \gamma^2}{a_{H_2O}}.$$

T_4 ist der Geschwindigkeitsterm von *H. Schmid* und *A. F. Sami*[1, IX]. Er entspricht der Geschwindigkeitsgleichung der Reaktion:

$$C_6H_5NH_3^+ + NOClO_4 \longrightarrow C_6H_5NH_2NO^+ + H^+ + ClO_4^-.$$

Entsprechend der Berechnung von T_3 ist:

$$T_4 = \varkappa' [RNH_3^+] [NOClO_4] = \varkappa' [RNH_3^+] (HNO_2) \frac{m^2 \cdot \gamma^2}{K_2 \cdot a_{H_2O} + m^2 \cdot \gamma^2}. \quad (4)$$

$m^2\,\gamma^2$ ist nach der Diskussion des Terms T_3 bei den gegebenen Molalitäten der Perchlorsäure gegenüber $K_2 \cdot a_{H_2O}$ zu vernachlässigen. Daher ist

$$T_4 = \frac{\varkappa'}{K_2} [RNH_3^+] (HNO_2) \frac{m^2 \cdot \gamma^2}{a_{H_2O}} =$$

$$= k_4 [RNH_3^+] [HNO_2] \frac{m^2 \cdot \gamma^2}{a_{H_2O}}.$$

Je höher die Perchlorsäurekonzentration ist, um so kleiner ist die Konzentration des nichtionisierten Anilins, um so mehr tritt die Reaktion des

Nitrosylperchlorats mit dem nicht ionisierten Anilin gegenüber der Reaktion mit dem Aniliniumion zurück. Da Nitrosylchlorid ausschließlich mit dem nicht ionisierten Amin reagiert[1, V, VI, 10], neigten wir früher zu der Ansicht, daß alle übrigen Nitrosierungsmittel einzig und allein mit dem nicht ionisierten Amin in Reaktion treten. Wir interpretierten deshalb den Geschwindigkeitsterm T_4 in der Weise, daß das nicht ionisierte Amin mit einem Ion der Zusammensetzung $[O_3Cl—\overline{O}—\overset{|}{\underset{H}{}}\overline{N} = \overline{O}]^+$ reagiert[1, IX]. Es erscheint uns aber doch naheliegender anzunehmen, daß manche Nitrosierungsmittel, wie Nitrosylperchlorat oder Distickstofftetroxyd[1, IX], auch mit dem Ion des aromatischen Amins reagieren können. Eine Entscheidung zwischen den beiden Interpretationen des Geschwindigkeitsterms T_4 versuchen wir dadurch herbeizuführen, daß wir nun die gesamte Geschwindigkeitsgleichung der Diazotierung aromatischer Amine verschiedener Basenstärke eruieren.

Das Maximum, das die Geschwindigkeit der Diazotierung des Anilins in Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration bzw. Salzsäuremolalität durchläuft[10] [siehe Gleichung (3)], ist ein Kriterium dafür, daß der T_4 entsprechende Term [s. Gleichung (4)] bei der Diazotierung in salzsaurer Lösung in beachtlichem Ausmaße nicht in Erscheinung tritt. Die Geschwindigkeit der Diazotierung des Anilins in Abhängigkeit von der Perchlorsäurekonzentration kann hingegen wegen des Geschwindigkeitsterms T_4 [Gleichung (4)] kein Maximum aufweisen. Es gibt also für die Diazotierung zwei Gruppen von Säuren: eine Gruppe (z. B. Salzsäure und auch Schwefelsäure) mit einer hinsichtlich der Diazotierungsgeschwindigkeit optimalen Konzentration und eine Gruppe (z. B. Perchlorsäure oder Salpetersäure), bei der die Diazotierungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Säurekonzentration kein Maximum durchschreiten kann. Um eine möglichst hohe Reaktionsgeschwindigkeit bei der Diazotierung in Säuren der Gruppe 1 zu erreichen, empfiehlt es sich entsprechend dem Österr. Pat. 191 399, Kl. 12 e_2, VI. 1957 von *H. Schmid*, die Diazotierung bei der optimalen Säurekonzentration vorzunehmen.

Nach Ergänzung des in der Abhandlung „Kinetik und Mechanismus der Diazotierung XI" von *H. Schmid* und *A. Woppmann*[1, XI] angeführten Reaktionsschemas der Diazotierung durch die vorliegenden Resultate ergibt sich folgender Reaktionsmechanismus:

$$\text{a)}\quad RNH_3^+ + H_2O \overset{7}{\longrightarrow} RNH_2 + H_3O^+$$

$$\text{b)}\quad HNO_2 + H_2O \longrightarrow NO_2^- + H_3O^+$$

$$\text{c)}\quad HNO_2 + H_3O^+ \rightleftarrows H_2ONO^+ + H_2O$$

$$\text{d)}\quad H_2O \cdot NO^+ + NO_2^- \rightleftarrows N_2O_3 + H_2O$$

$_2O \cdot NO^+ + ClO_4^-$ (oder z. B. Cl^-, Br^-, NO_3^-) $\rightleftarrows$ $NOClO_4$ ($NOCl$, $NOBr$, N_2O_4) $+ H_2O$

f) $H_2O \cdot NO^+ + RNH_2 \longrightarrow RNH_2NO^+ + H_2O$

g) $N_2O_3 + RNH_2 \longrightarrow RNH_2NO^+ + NO_2^-$

) $NOClO_4$ (oder z. B. $NOCl$, $NOBr$) $+ RNH_2 \longrightarrow RNH_2NO^+ + ClO_4^-$ (Cl^-, Br^-)

i) $NOClO_4$ (oder z. B. N_2O_4) $+ RNH_3^+ \longrightarrow RNH_2NO^+ + H^+ + ClO_4^-$ (NO_3^-)

j) $H^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+$

k) $RNH_2NO^+ + H_2O \longrightarrow RNHNO + H_3O^+$

l) $RNHNO \longrightarrow RN_2OH$

m) $RN_2OH \longrightarrow RN_2^+ + OH^-$

n) $OH^- + H_3O^+ \longrightarrow 2\,H_2O$

Zusammenfassung

1. Die Geschwindigkeitsgleichung der Diazotierung des Anilins in perchlorsaurer Lösung (Konzentration 0,05 bis 4 Mol/l) ist:

$$\frac{d\,(C_6H_5N_2^+)}{dt} = [C_6H_5NH_3^+]\,[HNO_2]\left(k_1 + k_2\,\frac{[HNO_2]}{[H^+]} + \frac{m \cdot \gamma^2}{a_{H_2O}}\,(k_3 + k_4 m)\right),$$

wobei m die Molalität, γ der Aktivitätskoeffizient der Perchlorsäure und a_{H_2O} die Aktivität des Wassers in der Perchlorsäurelösung ist.

Für 0° C sind je Min.:

$$k_1 = 2;\ k_2 = 450;\ k_3 = 2;\ k_4 = 1{,}75.$$

2. In Perchlorsäure unter 0,05 Mol/l geht

$$k_2\,\frac{[HNO_2]}{[H^+]} \text{ im obigen Klammerausdruck in}$$

$$\frac{k'\,[HNO_2]}{k''\,[H^+] + [C_6H_5NH_3^+]} \text{ mit } k' = 45 \text{ und } k'' = 0{,}1 \text{ je Min. bei } 0°\,C \text{ über.}$$

3. Die Säuren, in denen die Diazotierung vorgenommen wird, werden in zwei Gruppen geschieden: In solche, bei denen der Geschwindigkeitsterm mit k_4 keine nennenswerte Rolle spielt und bei denen infolgedessen bei einer bestimmten Säurekonzentration ein Maximum der Diazotierungsgeschwindigkeit auftritt, und in solche, bei denen der Geschwindigkeitsterm mit k_4 so sehr in Erscheinung tritt, daß keine optimale Säurekonzentration hinsichtlich der Diazotierungsgeschwindigkeit zu beobachten ist.

4. Nach Diskussion der einzelnen Geschwindigkeitsterme wird das bisherige Reaktionsschema der Diazotierung von *H. Schmid* und *A. Wobbmann*[1, XI] durch die vorliegenden Ergebnisse ergänzt.

Über die Struktur der künstlichen Harze*

7. Mitt.: Zum oxydativen Abbau von CH_2-N-Brücken in Phenol-Hexa-Kondensaten

Von

G. Zigeuner und **K. Jellinek**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 25. Februar 1959)

Durch Abbau mittels oxydativer Alkalischmelze werden Einblicke in die Härtung von Phenol mit Hexamethylentetramin gewonnen.

In einer ausführlichen Untersuchung über die Härtung von Phenolen mit Hexamethylentetramin haben *G. Zigeuner* und *Th. Völker*[1] festgestellt, daß die Umsetzung von o, p-reaktiven Phenolen unter bevorzugtem Angriff der o-Stellen verläuft und angenommen, daß die Härtung von Phenol mit Hexamethylentetramin in erster Stufe zu Ketten führt, in welchen die Phenolkerne durch o-ständige Dimethylenaminbrücken verknüpft sind. Zur Lösung dieser Frage wurden nun geeignete Abbaumethoden entwickelt.

Nach *G. Zigeuner* und *H. Weichsel*[2] werden Ketten, welche aus Phenolkernen und o-ständigen Dimethylenaminbrücken aufgebaut sind, durch p-Toluidin zu entsprechenden Toluididen gecrackt. Diese Methode versagt jedoch beim Abbau p-ständiger Dimethylenaminbrücken; merkwürdigerweise kann auch das 2,2′-Dihydroxydibenzylamin mit p-Toluidin nicht gespalten werden. Weitere Untersuchungen beschäftigten sich mit dem oxydativen Abbau von Phenol-Hexa-Kondensaten. Durch m-nitrobenzolsulfosaures Natrium können Dihydroxydibenzylamine mit abgeblockten Kernstellen in guten Ausbeuten in die entsprechenden Hydroxy-

* Herrn Prof. Dr. *A. Musil* zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] *G. Zigeuner* und *Th. Völker*, Mh. Chem. **83**, 100 (1952).

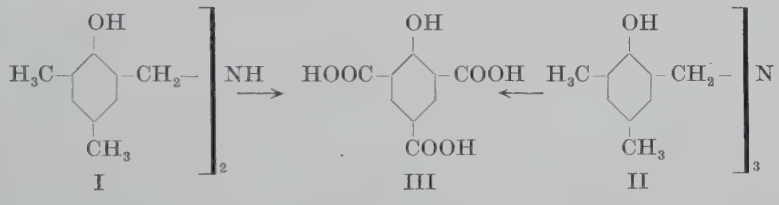
[2] *G. Zigeuner* und *H. Weichsel*, Mh. Chem. **86**, 154 (1955).

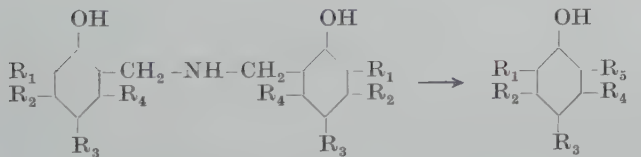
benzaldehyde übergeführt werden. Diese Synthese von 3,5-disubstituierten o-Hydroxybenzaldehyden ist den meisten Laboratoriumsmethoden überlegen und soll in einer eigenen Arbeit besprochen werden.

Der Abbau von CH_2-N-Brücken in Dihydroxydibenzylaminen mit m-nitrobenzolsulfosaurem Natrium wird jedoch durch Anwesenheit von reaktiven Kernstellen weitgehend gestört, so daß die genannte Umsetzung zum Abbau von Phenol-Hexa-Kondensaten nicht geeignet ist. Als störende Reaktion tritt hier die schon von *G. Zigeuner* und *O. Gabriel*[3] beobachtete intermolekulare Crackung von CH_2-N-Brücken durch reaktive Kernstellen unter Methylenbrückenbildung ein.

Diese intermolekulare Crackung von Dihydroxydibenzylaminen kann durch Anwendung der oxydativen Alkalischmelze mit PbO_2, bei welcher sehr rascher Abbau der CH_2-N-Brücken erfolgt, weitgehend unterdrückt werden[4].

Wie zunächst durchgeführte Modellversuche zeigen, lassen sich das 2,2′-Dihydroxy-3,3′,5,5′-tetramethyldibenzylamin I und das Tris-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-amin II auf diese Weise leicht in Hydroxytrimesinsäure III überführen. Hingegen findet bei der Oxydation des





IV: $R_1=R_4=CH_3$, $R_2=R_3=H$
V: $R_1=R_3=H$, $R_2=R_4=CH_3$

VI: $R_1=R_5=COOH$
$R_2=R_3=R_4=H$
VII: $R_1=R_3=R_4=H$
$R_2=R_5=COOH$
VIII: $R_1=R_3=R_5=H$
$R_2=R_4=COOH$

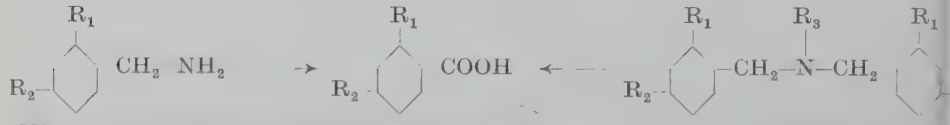
2,2′-Dihydroxy-3,3′,6,6′-tetramethyldibenzylamins IV und des 2,2′-Dihydroxy-4,4′,6,6′-tetramethyldibenzylamins V Decarboxylierung statt. Aus IV bildet sich die 2-Hydroxyisophthalsäure VI, aus V bilden sich die 2-Hydroxyterephthalsäure VII und die 5-Hydroxyisophthalsäure VIII.

Während der Abbau der Xylenol-Hexa-Kondensate IV und V durch

[3] *G. Zigeuner* und *O. Gabriel*, Mh. Chem. **81**, 952 (1950).
[4] *G. Zigeuner* und *K. Jellinek*, Mh. Chem. **87**, 793 (1956).

oxydative Alkalischmelze in unübersichtlicher Weise vor sich geht und zu Produkten führt, aus deren Konstitution nicht mit Sicherheit auf die Struktur der Ausgangskörper geschlossen werden kann, verläuft der Abbau von Phenol-Hexa-Kondensaten ohne Nebenreaktionen.

Das o-Hydroxybenzylamin IX und das 2,2′-Dihydroxydibenzylamin X werden in Salicylsäure XI übergeführt, das 4-Hydroxybenzylamin XII, das 4,4′-Dihydroxydibenzylamin XIII sowie das Tribenzylamin XIV geben in hohen Ausbeuten p-Hydroxybenzoesäure XV.

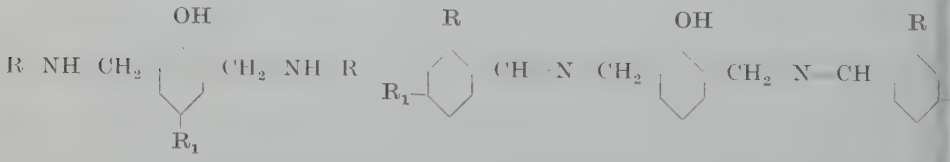


IX: $R_1 = OH$, $R_2 = H$
XII: $R_1 = H$, $R_2 = OH$

XI: $R_1 = OH$, $R_2 = H$
XV: $R_1 = H$, $R_2 = OH$

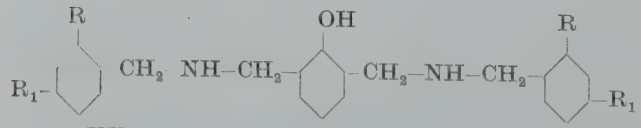
X: $R_1 = OH$, $R_2 = R_3 = H$
XIII: $R_1 = R_3 = H$, $R_2 = OH$
XIV: $R_1 = H$, $R_2 = OH$, $R_3 = p\text{-}C_6H_4OH$

Zur Synthese der als Modelle benötigten Dreikerne XX und XXII wurde das 2,6-Bis-(acetylaminomethyl)-4-chlor-phenol XVI mit Raney-Nickel zu XVII dehalogeniert und hieraus durch Verseifung das 2,6-(Bisamino-methyl)-phenol XVIII gewonnen. Das Diamin XVIII konnte mit Salicylaldehyd bzw. p-Hydroxybenzaldehyd in die Azomethin-Dreikerne XIX und XXI übergeführt werden, welche katalytisch zum 2,6-Bis-(2-hydroxybenzylaminomethyl)-phenol XX und 2,6-Bis-(4-hydroxy-



XVI: $R = CO{-}CH_3$, $R_1 = Cl$
XVII: $R = CO{-}CH_3$, $R_1 = H$
XVIII: $R = R_1 = H$

XIX: $R = OH$, $R_1 = H$
XXI: $R = H$, $R_1 = OH$



XX: $R = OH$, $R_1 = H$
XXII: $R = H$, $R_1 = OH$

benzylaminomethyl)-phenol XXII hydriert wurden. Durch oxydative Alkalischmelze wird XX in Salicylsäure XI und 2-Hydroxyisophthalsäure gespalten, während XXII in analoger Weise in die Carbonsäuren XI und VI übergeführt wird. Die Trennung der Carbonsäuren gelang auf präparativem Weg. Zur Untersuchung der im folgenden Abschnitt geschilderten oxydativen Schmelzen von Phenol-Hexa-Harzen wurde neben der präparativen Trennung auch die Papierchromatographie der Phenolcarbonsäuren ausgearbeitet.

Zur Darstellung der Phenol-Hexa-Harze wurden Phenol und Hexamethylentetramin im Molverhältnis 3:2 bei verschiedenen Temperaturen und verschiedener Reaktionszeit gehärtet. Wie aus der beigefügten Tabelle hervorgeht, tritt bei Härtung von Phenol und Hexamethylentetramin bei 100° zunächst fast ausschließlich o-Verknüpfung unter Bildung des 2,2′-Dihydroxydibenzylamins X und o-verknüpfter Ketten der Bauart XX ein. Erst bei oxydativem Abbau von Harzen, die durch längere Härtung bei 100° bzw. bei höheren Temperaturen erhalten werden, kann die Bildung von 4-Hydroxyisophthalsäure XXIV beobachtet werden, welche auf p-ständige Verknüpfung schließen läßt. Doch überwiegt auch hier, wie die Ausbeuten an Salicylsäure XI und 2-Hydroxyisophthalsäure VI zeigen, noch immer die o-Verknüpfung.

Bei Härtung eines bei 100° gewonnenen Kondensates auf 180° findet unter NH_3-Abspaltung dreidimensionale Verknüpfung statt; hierfür spricht das Auftreten von Hydroxytrimesinsäure in den Endprodukten des oxydativen Abbaus.

Durch die oxydative Alkalischmelze werden nicht nur CH_2-N-Gruppen, sondern auch Methylenbrücken erfaßt. Während die bei Temperaturen von 100—130° gewonnenen Phenol-Hexa-Kondensate, wie aus den N-Werten hervorgeht, hauptsächlich CH_2-N-Brücken aufweisen, enthält das durch Härtung bei 180° gewonnene Kondensat Methylenaminbrücken neben Methylenbrücken. Eine Aussage über die Stellung der Methylenbrücken oder Methylenaminbrücken kann auf Grund der Ergebnisse der oxydativen Alkalischmelze nicht gemacht werden. Hingegen lassen sich aus dem oxydativen Abbau der Härtungsprodukte definierter Phenol-Hexa-Kondensate Schlüsse auf den Härtungsmechanismus ziehen.

Nach *G. Zigeuner* und *O. Gabriel*[3] kann das Dibenzylamin IV unter intermolekularer Crackung zu einem Dreikern reagieren. Analoge Vorgänge treten bei der Härtung des 2,2′-Dihydroxydibenzylamins X ein, wobei unter intermolekularer Reaktion Crackung von CH_2-N-Brücken durch o- und p-Stellen unter Verknüpfung zu größeren Molekülen eintritt. Die oxydative Alkalischmelze des Härtungsproduktes führt zu viel Salicylsäure XI, wenig 2-Hydroxyisophthalsäure VI und viel 4-Hydroxyisophthalsäure XXIV.

Abschließend kann gesagt werden, daß die oxydative Alkalischmelze

von Phenol-Hexa-Kondensaten wichtige Erkenntnisse über den Verlauf der Härtung von Phenol mit Hexamethylentetramin liefert. Hier tritt zunächst hauptsächlich Verknüpfung an den o-Stellen des Phenols unter Dibenzylamin- und Kettenbildung (X, XX) ein, während Verknüpfung an den p-Stellen erst bei längerer Härtungszeit bzw. höherer Temperatur erfolgt. Die Härtung von Kondensaten mit Dihydroxydibenzylaminstruktur erfolgt unter intermolekularer Crackung von CH_2-N-Brücken durch reaktive Kernstellen.

Experimenteller Teil

1. Oxydative-Alkalischmelze

2 g Phenol-Hexa-Kondensat wurden mit 9—11 g PbO_2 innig verrieben und portionsweise unter gutem Rühren in eine Schmelze von 40 g KOH und 10 g Wasser bei Temperaturen von 320° eingetragen. Nach dem Abkühlen wurde vorsichtig mit 50 ccm Wasser verdünnt, mit 50proz.

Substanz	Temp.	Zeit	XI	XV	VI	XXIV
XX	—	—	0,9 g	—	0,5 g	—
Phenol-Hexa-Harz	100°	1 Std.	1,3 g	—	0,3 g	Spuren
„	100°	2 Stdn.	1,4 g	—	0,3 g	Spuren
„	100°	3 Stdn.	1,05 g	—	0,4 g	0,2 g
„	115°	15 Min.	1,0 g	—	0,6 g	0,2 g
„	115°	1 Std.	1,1 g	—	0,7 g	0,3 g
„	130°	15 Min.	0,6 g	—	0,8 g	0,3 g
„	130°	30 Min.	0,8 g	—	0,8 g	0,4 g
„	130°	1 Std.	0,5 g	—	1,0 g	0,5 g
Phenol-Hexa-Harz* bei 100°, 3 Stdn.	180°	30 Min.	0,2 g	—	0,7 g	0,4 g

* Daneben entstanden noch 0,3 g Hydroxytrimesinsäure.

Substanz*	Temp.	Zeit	XI	XV	VI	XXIV
Dreikernverbindung XXII	—	—	—	stark	stark	—
X	180°	2 Stdn.	stark	—	schwach	stark
Erhitzen von X in wäßr. Alkali	100°	2 Stdn.	schwach	—	schwach	sehr stark

* Die Angaben beziehen sich auf die papierchromatographische Trennung.

Schwefelsäure angesäuert, dann alkalisch gemacht, das ausgeschiedene Bleisulfat abgetrennt und gut ausgewaschen. Das erneut angesäuerte Filtrat wird mehrfach mit Äther ausgezogen, der Äther mit Natriumsulfat getrocknet, verdampft und der Rückstand mit überhitztem Wasserdampf behandelt, wobei Salicylsäure XI übergeht. Der Rückstand wird mit wenig heißem Wasser ausgezogen, im Filtrat kristallisiert 2-Hydroxyiso-

phthalsäure VI aus, im Rückstand befindet sich 4-Hydroxyisophthalsäure XIV. Die Hydroxytrimesinsäure wird durch Eindampfen der wäßrigen Phase nach der Ätherausschüttelung und Extraktion des eingedampften Rückstandes gewonnen.

Bei Oxydation des Dibenzylamins I entsteht Hydroxytrimesinsäure in 76proz. Ausbeute. Das Tribenzylamin II liefert 75% Hydroxytrimesinsäure. Die Ausbeuten an Hydroxybenzoesäuren VI –VIII bei Oxydation der Dibenzylamine IV und V sind gering.

2. Papierchromatographie

Die Papierchromatographie wurde auf S & S 2043 a/gl absteigend in Äthanol, konz. wäßr. Ammoniak, Wasser (80 : 4 : 16) durchgeführt. Zum Entwickeln diente 1proz. Fe(III)-Chloridlösung.

Säure	R_F-Wert	Farbe der Flecken	Fluoreszenz im UV
Salicylsäure XI	0,75	blau	stark blau
p-Hydroxybenzoesäure XV	0,57	schwach gelb	—
Hydroxyterephthalsäure	0,50	blau	stark hellblau
4-Hydroxyisophthalsäure XXIV	0,41	violett	schwachblau
2-Hydroxyisophthalsäure VI	0,31	rosa	dunkelblau
5-Hydroxyisophthalsäure	0,25	—	stark gelb
Hydroxytrimesinsäure	0,12	gelbbraun	blau

3. Darstellung des 2,6-Bis-(2-hydroxybenzylaminomethyl)-phenols XX

a) 2,6-Bis-(acetamidomethyl-)-4-Cl-phenol XVI: 60 g p-Chlorphenol wurden in 150 ccm gesätt. alkohol. HCl gelöst und mit Methylolacetamid (dargestellt aus 70 g Acetamid und 35 g Paraform) versetzt. In diese Reaktionslösung wurde 24 Stdn. HCl-Gas eingeleitet (Eiskühlung), das hier ausfallende Hydrochlorid abgenutscht, in Wasser aufgenommen und mit verd. NH_3 XVI in Freiheit gesetzt. Aus 40proz. Alkohol wurden farblose Prismen von Schmp. 202° erhalten. Ausb. 60%.

$C_{12}H_{15}ClN_2O_3$. Ber. N 10,35. Gef. N 10,10.

b) 2,6-Bis-(acetamidomethyl-)-phenol XVII: 6 g XVI wurden in einer Lösung von 100 ccm Alkohol, 3 ccm Wasser und 0,9 g NaOH mit 10 g Raney-Nickel bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme hydriert. Nach Neutralisieren wurde das Lösungsmittel im Vak. abgedampft und der Rückstand mehrfach aus Wasser umkristallisiert. Farblose Prismen, Schmp. 175°, Ausb. 80%.

$C_{12}H_{16}N_2O_3$. Ber. N 11,85. Gef. N 11,92.

c) 2,6-Bis-aminomethylphenol-hydrochlorid XVIII: 30 g XVII wurden mit 50 ccm Alkohol und 150 ccm HCl (Dichte 1,19) übergossen und unter Einleiten von HCl 6—8 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit HCl-Gas gesättigt, wobei das Hydrochlorid XVIII in langen Spießen anfällt. Schmp. 215° (u. Zers.).

d) Azomethin XIX: 11,5 g Hydrochlorid XVIII wurden in 100 ccm Alkohol gelöst, mit 12,5 g Salicylaldehyd und 8,6 g $NaHCO_3$ 30 Min. zum Sieden

erhitzt. Beim Abkühlen schied sich XIX in gelben Nadeln aus, die aus Xylol gereinigt wurden. Schmp. 187°.

$C_{22}H_{20}N_2O_3$. Ber. N 7,77. Gef. N 7,86.

e) Dreikern XX: 2 g Azomethin XIX wurden in 50 ccm Äthanol und 3 ccm HCl (Dichte 1,19) gelöst und mit 100 mg PtO_2, aufgeschlemmt in 20 ccm Alkohol, hydriert. Nach dem Eindampfen wurden farblose hygroskopische Kristalle vom Hydrochlorid XX erhalten, aus welchen der freie Dreikern mit Bicarbonat gewonnen wurde. Reinigung aus Alkohol-Wasser, Schmp.: Zers. ab 180°.

$C_{22}H_{24}N_2O_3$. Ber. N 7,70. Gef. N 7,81.

4. 2,6-Bis-(4-hydroxybenzylaminomethyl)-phenol XXII

a) Azomethin XXI: 5 g Hydrochlorid XVIII, 6 g p-Hydroxybenzaldehyd, 4,2 g $NaHCO_3$ wurden in 30 ccm Alkohol 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Eindunsten wurden aus Alkohol-Benzol schwach gelbe Nadeln von Schmp. 183° erhalten.

$C_{22}H_{20}N_2O_3$. Ber. N 7,77. Gef. N 7,92.

b) Dreikern XXII: Die Reduktion von XXI wurde, wie unter 3 e) angegeben, durchgeführt. Das Hydrochlorid von XXII fällt in farblosen, hygroskopischen Kristallen an. Die freie Base wurde aus Alkohol-Wasser gereinigt. Schmp.: Zers. ab 160°.

$C_{22}H_{24}N_2O_3$. Ber. N 7,70. Gef. N 7,72.

Leitfähigkeitsmessungen in Phosphoroxychlorid, 1. Mitt.*

Von

V. Gutmann und M. Baaz

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 17. Dezember 1958)

Es wird eine experimentelle Anordnung beschrieben, mit der sich ein sehr reines Phosphoroxychlorid der Leitfähigkeit $\varkappa = 2 \cdot 10^{-8}$ Ohm^{-1} cm^{-1} darstellen läßt und Leitfähigkeitsmessungen bis zu hohen Verdünnungen unter völligem Luftabschluß durchgeführt werden können. Weiters werden Leitfähigkeitsmessungen an Tetraäthylammoniumchlorid in konzentrierten und verdünnten Lösungen sowie im Bereich der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels diskutiert.

1. Einleitung

Die bisher in Phosphoroxychlorid ausgeführten Leitfähigkeitsmessungen beschränkten sich auf die Feststellung der Ionenbildung im Lösungsmittel[1, 2, 3], sowie auf die Ermittlung von Komplex- und Verbindungsbildungen durch konduktometrische Titrationen[4]. Maßgeblich für diese Einschränkung waren die experimentellen Schwierigkeiten bei der Gewinnung eines Lösungsmittels von entsprechend geringer Leitfähigkeit und der Durchführung der Messungen unter vollständigem Luftabschluß. Gerade Leitfähigkeitsmessungen ermöglichen aber neben potentiome-

---

* Zugleich 11. Mitt. der Reihe: „Das Solvosystem Phosphoroxychlorid." 10. Mitt.: Z. anorg. allg. Chem. **298**, 121 (1959).

[1] *V. Gutmann*, Mh. Chem. **83**, 279 (1952).

[2] *V. Gutmann*, Z. anorg. allg. Chem. **269**, 279 (1952).

[3] *J. Lewis* und *D. B. Sowerby*, J. chem. Soc. [London] **1957**, 336.

[4] *V. Gutmann*, Z. anorg. allg. Chem. **270**, 179 (1952).

trischen[5–7] und optischen[8] Methoden quantitative Aussagen über chemische Gleichgewichte. Zwar liegen die Verhältnisse in Phosphoroxychlorid nicht so einfach wie in Wasser; seit den klassischen Arbeiten von *Fuoss* und *Kraus*[9–12] und ihrer Schule[13] sind jedoch auch die Verhältnisse in Lösungsmitteln niederer Dielektrizitätskonstante einigermaßen bekannt, so daß es naheliegt, diese Vorstellungen auch zur Beantwortung anorganisch-chemischer Problemstellungen heranzuziehen. Im folgenden soll zunächst an Tetraalkylammoniumsalzen das Verhalten typischer Ionenverbindungen in Phosphoroxychlorid untersucht werden. Die so gewonnenen Erfahrungen sollen später verwendet werden, um die komplexen Erscheinungen in Lösungen kovalenter Chloride aufzuklären. Schließlich ist beabsichtigt, das Verhalten von Elektronenpaar- und Protonen-Donatoren in Phosphoroxychlorid zu untersuchen.

Wenn bei den vorliegenden Messungen auch nicht die Genauigkeit physikalisch-chemischer Präzisionsmessungen angestrebt wurde, so sollten die Fehler doch auf wenige Prozent eingeschränkt werden. Die Schwierigkeiten, die sich dieser Forderung in den Weg stellen, sind beträchtlich. Phosphoroxychlorid ist chemisch sehr aggressiv und außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich. Schon ein Kontakt mit der Luftfeuchtigkeit während weniger Sekunden kann die Leitfähigkeit des gereinigten Produktes um 100% erhöhen! Auch Glas wird angegriffen: noch in Glasgefäßen, die monatelang in einer geschlossenen Apparatur nur mit Phosphoroxychlorid in Berührung kamen, steigt die Leitfähigkeit eines frisch gereinigten Produktes innerhalb einiger Stunden um 20%. Füllt man reines Phosphoroxychlorid in ein Leitfähigkeitsgefäß um, das vorher nicht mit Phosphoroxychlorid in Berührung stand, so steigt die Leitfähigkeit innerhalb kurzer Zeit um eine Zehnerpotenz. Alle Schliffette werden zersetzt oder gelöst, Kunststoffe mit Ausnahme der perfluorierten Kohlenwasserstoffe zerstört. Selbst Edelmetalle zeigen nach längerem Kontakt mit Phosphoroxychlorid eine Veränderung der Oberfläche.

Die experimentellen Vorkehrungen müssen dementsprechend sehr weitreichend sein. Voraussetzung ist eine geschlossene Apparatur, in der durch einen ständigen Inertgasüberdruck völliger Luftabschluß gewährleistet ist. Hähne und Schliffe darf es in Berührung mit flüssigem

[5] *V. Gutmann* und *F. Mairinger*, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 279 (1957).
[6] *V. Gutmann* und *F. Mairinger*, Mh. Chem. **89**, 724 (1958).
[7] *V. Gutmann* und *F. Mairinger*, unveröffentlicht.
[8] *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Mh. Chem. **90**, 271 (1959)
[9] *C. A. Kraus* und *R. M. Fuoss*, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 21 (1933).
[10] *R. M. Fuoss* und *C. A. Kraus*, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 476 (1933).
[11] *R. M. Fuoss* und *C. A. Kraus*, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 1019 (1933).
[12] *R. M. Fuoss* und *C. A. Kraus*, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 2387 (1933).
[13] *C. A. Kraus*, J. physic. Chem. **58**, 673 (1954); **60**, 129 (1956); J. chem. Educ. **35**, 324 (1958) und die dort zitierte Literatur.

Phosphoroxychlorid nicht geben: die Dosierung von Lösungsmittel und Lösungen muß mittels Schwenkgefäßen und Schwenkbüretten[14], die horizontale Überführung durch Schliffvorstöße, die vertikale durch Abdrücken erfolgen. Auch zur richtigen Einstellung des Rücklaufverhältnisses bei der Destillation kann nur ein Inertgasstrom herangezogen werden. Um den ungünstigen Einfluß der Glasoberfläche einzuschränken, soll die feststehende Apparatur immer nur mit reinem Phosphoroxychlorid in Berührung kommen und das Verhältnis von Glasoberfläche zu Flüssigkeitsvolumen möglichst klein sein, d. h. die Anordnung muß es gestatten, größere Flüssigkeitsmengen bequem verarbeiten zu können. Zur Konzentrationsermittlung kommt daher nur die Volumsmessung, zur Herstellung verschiedener Konzentrationen eine geometrische Verdünnungsreihe in Betracht. Schließlich sollten Fehler, die durch eine chemische Veränderung der Oberfläche der Platinelektrode entstehen könnten, durch Verwendung einer Doppelelektrode mit verschieden großen Oberflächen möglichst ausgeschaltet werden.

Die Erfüllung dieser Anforderungen ist Voraussetzung für ein genaues Arbeiten in Phosphoroxychlorid. Leitfähigkeitsapparaturen für feuchtigkeitsempfindliche Substanzen sind mehrfach angewendet worden[9, 15, 16, 17]. Eine Anordnung, die allen angegebenen Forderungen gerecht wird, ist bisher jedoch nicht beschrieben worden.

2. Das reine Phosphoroxychlorid

Als Ausgangssubstanz wurde durchwegs ein Präparat von Merck, Darmstadt „7275 Phosphoroxychlorid M = 153.35" verwendet; wie aus der genauen Angabe des Molgewichtes hervorgeht, stellt es ein Produkt dar, das „Molgewichtsreinheit" für sich in Anspruch nimmt. Tatsächlich konnten an Verunreinigungen nur geringe Mengen an Verkohlungsprodukten aus dem Verpackungsmaterial, reduzierende Substanzen und Hydrolysenprodukte aufgefunden werden. Die Verkohlungsprodukte lassen sich durch Destillation leicht abtrennen; nicht entfernbar ist auf diese Weise ein Teil der reduzierenden Substanz. Möglicherweise handelt es sich dabei neben Chlorwasserstoff um Chloride eines niederwertigen Phosphors. Diese lassen sich am einfachsten durch Einleiten von Chlor oxydieren; letzteres ist allerdings nur schwer vom Phosphoroxychlorid zu trennen. Statt dessen wurde mit befriedigendem Erfolg Sauerstoff verwendet. Das Hauptinteresse bei der Reinigung konzentriert sich jedoch auf das Wasser und dessen Solvolysenprodukte.

Diese sind in neuerer Zeit mehrfach untersucht worden; dabei wurde ramanspektrographisch und präparativ die Bildung von Dichlorphos-

[14] *L. H. Andersson* und *I. Lindqvist*, Acta chem. Scand. **8**, 79 (1955).
[15] *E. Michalski*, Roczniki Chem. **14**, 177 (1934); Chem. Zbl. **1934**, II, 2712.
[16] *E. Gand*, Bull. Soc. Chim. France [5] **17**, 849 (1950).
[17] *A. I. Popov*, *W. A. Deskin* und *N. E. Skelly*, Proc. Iowa Acad. Sci. **64**, 242 (1957).

phorsäure[18, 19] und von Diphosphorylchlorid[20, 21] nachgewiesen. Reines Diphosphorylchlorid reagiert mit Wasser unter Bildung von Dichlorphosphorsäure[22]; in verd. Lösungen in Phosphoroxychlorid sollte jedoch das Gleichgewicht weitgehend auf der Seite des Chlorides liegen. Papierchromatographische Untersuchungen[23] haben ergeben, daß neben dem Diphosphorylchlorid auch höhere Chloride, besonders Trimetaphosphorylchlorid, vorliegen. Besonders wichtig ist die Tatsache, daß das Mengenverhältnis durch Einwirkung von Pyridin auf die Seite der höheren Chloride verlagert wird. Das bedeutet, daß diese thermodynamisch stabilere Zustände darstellen, die aber erst durch Einwirkung des Pyridins als Katalysator genügend rasch erreicht werden; in ähnlicher Weise müßte dann die Einstellung des Gleichgewichtes durch Erwärmen und dauerndes Abdestillieren von Chlorwasserstoff und Phosphoroxychlorid, d. h. durch Kochen unter Rückfluß beschleunigt werden. Das ist von größter Bedeutung für das Problem der Reinigung des Phosphoroxychlorids, da die störendsten Verunreinigungen Chlorwasserstoff und die niedrigen Phosphorylchloride darstellen; von den hochpolymeren Chloriden läßt sich Phosphoroxychlorid natürlich leicht trennen.

Destilliert man feuchtes Phosphoroxychlorid durch eine Kolonne geringer Trennschärfe, so muß man bis zu 50% Vorlauf verwerfen, bevor die konstante Siedetemperatur (z. B. 107,0°/745 Torr) und die minimale Leitfähigkeit von $2 \cdot 10^{-8}$ Ohm^{-1} cm^{-1} erreicht sind. Sowohl Siedepunkt als auch Leitfähigkeit steigen zu Ende der Destillation wieder beträchtlich an. Erhitzt man jedoch mehrere Stunden unter Rückfluß, während man durch den Kühler trockenen Stickstoff leitet, so läßt sich der Vorlauf sowohl hinsichtlich Siedepunkt als auch Leitfähigkeit auf etwa 10% herabdrücken. Ebenso ist der Wiederanstieg beim Nachlauf kaum mehr bemerkenswert. Schließlich beobachtet man im zweiten Falle am Ende der Destillation im Destillationskolben das Ausfallen eines weißen Niederschlages, der bei bloßer Destillation ohne Rückflußkochen ausbleibt. Dieser Niederschlag hat in weiten Grenzen die Zusammensetzung des Polyphosphorylchlorids $(PO_2Cl)_n$; er löst sich bei Zusetzen des eben abdestillierten Lösungsmittels nicht mehr auf.

Diese Beobachtungen lassen sich einfach deuten, wenn man mit den zitierten Autoren[21, 23, 24] folgende Primärreaktionen annimmt:

[18] *J. Goubeau* und *P. Schulz*, Z. anorg. allg. Chem. **294**, 224 (1958).
[19] *J. Goubeau* und *P. Schulz*, Z. physik. Chem. (N. F.) **14**, 49 (1958).
[20] *M. Becke-Goehring* und *J. Sambeth*, Angew. Chem. **69**, 640 (1957).
[21] *M. Viscontini* und *K. Ehrhard*, Ber. IUPAC-Koll., Münster, Sept. 1954. S. 232, Verlag Chemie, Weinheim.
[22] *H. Grunze* und *E. Thilo*, Angew. Chem. **70**, 73 (1958).
[23] *M. Roux*, *E. Thilo*, *H. Grunze* und *M. Viscontini*, Helv. Chem. Acta **38**, 15 (1955).
[24] *M. Viscontini* und *G. Bonetti*, Helv. Chim. Acta **34**, 2435 (1951).

$$POCl_3 + H_2O \rightarrow POCl_2OH + HCl \quad (1)$$

$$POCl_2OH + POCl_3 \rightarrow POCl_2{-}O{-}POCl_2 + HCl \quad (2)$$

Beide Reaktionen sind bei tieferen Temperaturen stark gehemmt; sie gehen unter 0° überhaupt nicht, bei Zimmertemperatur langsam vor sich. Dagegen sollten sie bei 100°, besonders infolge des ständigen Entfernens des nachgebildeten Chlorwasserstoffes, vollständig ablaufen. Dies führt zur Verringerung des Vorlaufes. Gleichzeitig dürfte dabei eine weitere Reaktion zu höheren Chloriden führen:

$$n\ POCl_2{-}O{-}POCl_2 \rightleftharpoons POCl_2{-}O{-}(POCl{-}O)_{n-1}{-}POCl_2 + (n{-}1)\ POCl_3 \text{ usw.} \quad (3)$$

Das ständige Abdestillieren eines Teils des Phosphoroxychlorids könnte die Einstellung dieses Gleichgewichtes begünstigen. Das hat zur Folge, daß die leichter flüchtigen niederen Polychloride, die die Existenz eines Nachlaufes bei steigender Temperatur und Leitfähigkeit bedingen, zu schwerflüchtigen kondensiert werden. Schließlich kommt es dann bei der Destillation durch die vollständige Entfernung des Phosphoroxychlorids aus den Gleichgewichten (3) zur Bildung einer stabilen, hochpolymeren Form. Destilliert man dagegen ohne vorheriges Rückflußkochen, so finden (1) bis (3) nicht in ausreichendem Umfang statt und ein Großteil der Hydrolysenprodukte geht im Vor- und Nachlauf mit dem Phosphoroxychlorid über.

Das Reinigungsverfahren für Phosphoroxychlorid ist durch diese Überlegungen vorgezeichnet und auch schon früher angewendet worden[25, 26], später aber wieder in Vergessenheit geraten. Außerdem wurden Zusätze zur chemischen Entfernung von Wasser und Chlorwasserstoff vorgeschlagen, doch ist leicht einzusehen, daß dadurch eher eine Verminderung der Reinheit verursacht wird. So bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd[27, 28] auf Phosphoroxychlorid gerade jenes Diphosphorylchlorid[29], das auch die Hauptverunreinigung durch Feuchtigkeit darstellt. Auch die Einwirkung von metallischem Natrium[30, 31] ist nicht zu empfehlen, da hier Kondensationen ähnlich der *Wurtz*schen Reaktion zu befürchten sind. Daß diese unter dem Einfluß von Radikalbildnern im Phosphoroxychlorid tatsächlich möglich sind, hat die Bildung des Tetraphosphordekachlorids bei der Einwirkung von

---

[25] *G. H. Huntly*, J. chem. Soc. [London] **59**, 202 (1891).
[26] *T. E. Thorpe*, J. chem. Soc. [London] **37**, 338 (1880).
[27] *P. Walden*, Z. anorg. Chem. **68**, 307 (1910).
[28] *G. Oddo* und *A. Mannessier*, Z. anorg. Chem. **73**, 259 (1912).
[29] *M. Grunze*, Z. anorg. allg. Chem. **296**, 64 (1958).
[30] *M. P. Cady* und *R. Taft*, J. physic. Chem. **29**, 1057 (1925).
[31] *V. Gutmann*, Mh. Chem. **83**, 164 (1952).

N_2O_4 gezeigt[32]. Die zuverlässigste Methode der Reinigung von Polychloriden ist natürlich die fraktionierte Kristallisation[27], doch ist dieses Verfahren zur Reinigung größerer Mengen nicht anwendbar; bei kleineren Mengen ist der Reinigungseffekt durch das Mißverhältnis von Oberfläche zu Volumen in Frage gestellt. Darauf dürfte es auch zurückzuführen sein, daß nach *Thorpe*[26] Unterschiede zwischen schmelz- und siedepunktsreinem Phosphoroxychlorid nicht nachweisbar sind.

Als Reinheitskriterien wurden dementsprechend Leitfähigkeit und Siedepunkt herangezogen. Erstere wird bestenfalls als 10^{-6} $Ohm^{-1}\,cm^{-1}$ angegeben[31, 33]. Mit dem oben beschriebenen Reinigungsverfahren läßt sich die Leitfähigkeit auf $2 \cdot 10^{-8}$ $Ohm^{-1}\,cm^{-1}$ bei 20° herabdrücken; doch ist nicht zu entscheiden, ob diese Leitfähigkeit eine physikalische Eigenschaft des Phosphoroxychlorids selbst darstellt, oder aber zumindest teilweise auf einen Rest von Verunreinigungen zurückzuführen ist, z. B. auf ein Azeotrop mit Chlorwasserstoff. Diese Frage soll an Hand von Leitfähigkeitsmessungen an Tetraäthylammoniumchlorid im Bereich der Eigenleitfähigkeit später noch einmal beleuchtet werden; im folgenden wird unabhängig davon Phosphoroxychlorid mit $\varkappa = 2 \cdot 10^{-8}$ $Ohm^{-1}\,cm^{-1}$ als „leitfähigkeitsrein" bezeichnet.

Die Siedepunktsangaben liegen zwischen 105° und 109° C. Diese weite Grenze ist einerseits auf eine Siedepunktserniedrigung durch gelösten Chlorwasserstoff, andererseits auf eine Siedepunktserhöhung durch niedere Polyphosphorylchloride zurückzuführen, die mit Phosphoroxychlorid nahezu ideale Mischungen bilden sollten. Trägt man nach eigenen Beobachtungen die Leitfähigkeit gegen den Siedepunkt auf, erhält man ein Minimum bei $107{,}0 \pm 0{,}1°/745$ Torr und $2 \cdot 10^{-8}$ $Ohm^{-1}\,cm^{-1}$, das den Eigenschaften der konstant übergehenden Fraktion entspricht. Mit dem Argument der Dampfdruckformel von *Kimio Arii*[34] läßt sich daraus ein Wert von $107{,}7 \pm 0{,}1°/760$ Torr für den Siedepunkt des leitfähigkeitsreinen Phosphoroxychlorids berechnen.

3. Die Meßanordnung (Abb. 1)

Die Regelung des Druckgefälles in der Apparatur erfolgt:

a) *hinsichtlich der Stärke* durch das Öffnungsverhältnis des Nadelventils (NV) und des Hahnes (H_5). Das Sicherheitsventil (V) legt durch die Niveauhöhe oberhalb der Fritte (F_1) den Maximalüberdruck fest, der sich durch das Niveaugefäß beliebig einstellen läßt.

b) *hinsichtlich der Richtung* (Abb. 1 und Abb. 2).

Überdruck in der Apparatur: (H_1) zu; (H_2), (H_3) in Stellung (a).

[32] *R. Klement, O. Koch* und *K. H. Wolf*, Naturwiss. **41**, 139 (1954).

[33] *P. Walden*, Z. anorg. Chem. **25**, 212 (1900); Z. physik. Chem. **43**, 445 (1903).

[34] *Kimio Arii*, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] **22**, 182 (1933); Chem. Zbl. **1933** II, 838.

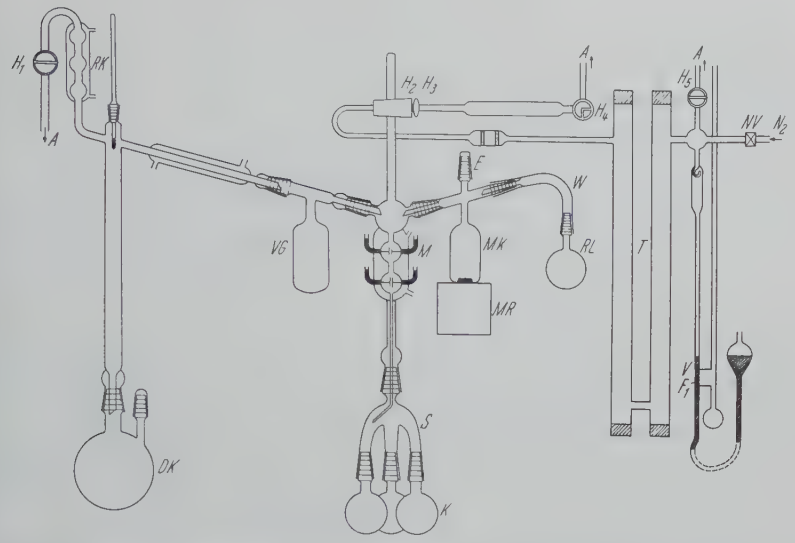


Abb. 1. Reinigungs- und Meßanordnung. (*DK*) Destillierkolben, (*RK*) Rückflußkühler, (*VG*) Vorratsgefäß für reines Lösungsmittel, (*M*) Meßzelle (siehe Abb. 2), (*S*) Spinne, (*K*) Vorlagen, (*MK*) Meßkolben, (*E*) Einwurföffnung für die Substanz, (*MR*) Magnetrührer, (*W*) Winkelstück, (*RL*) Vorratsgefäß für reines Lösungsmittel, (*T*) Trockentürme, (*V*) Sicherheitsventil, (F_1) Fritte, (*NV*) Nadelventil, (*A*) Abzug

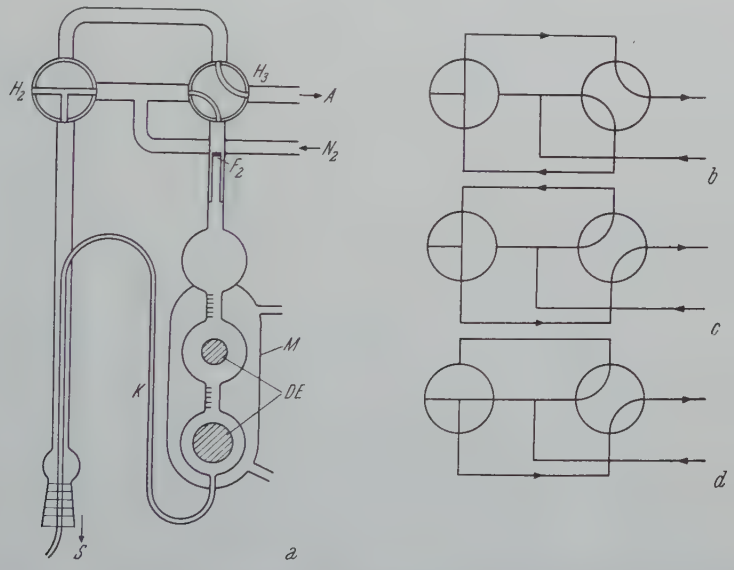


Abb. 2. Meßzelle (seitlich) mit verschiedenen Hahnstellungen. (*M*) Meßzelle, (*DE*) Doppelelektrode, (*K*) Kapillare, (F_2) Fritte, (*S*) Spinne, (*A*) Abzug. Stellung a) kommunizierendes System, Stellung b) Abdrücken der Lösung aus der Zelle, Stellung c) Abreißen des Hebers, Stellung d) Mischen der Lösung im Stickstoffstrom

Stickstoffstrom durch die Destillationsordnung: (H_1) offen; (H_2), (H_3) in Stellung (*a*).

Stickstoffstrom durch die Mischungsapparatur: (H_1) zu; (H_2), (H_3) in Stellung (*b*), (*c*) oder (d).

Das Hahnsystem (H_2), (H_3) ermöglicht es außerdem, das Druckgefälle in der Mischungsapparatur beliebig zu lenken (Abb. 2).

Stellung (*a*): geschlossenes, kommunizierendes System. Die Fritte F_2, die das Elektrodengefäß vor Verunreinigungen schützt, bedingt bei plötzlicher Druckänderung trotzdem noch ein temporäres Druckgefälle, und zwar:

bei Druckerhöhung: durch Öffnen von (N'): Kapillare (K) → Meßzelle (M);

bei Druckverminderung: durch Öffnen von (H_5): Meßzelle (M) → Kapillare (K).

Auf diese Weise läßt sich der Meniskus in der Kapillare beliebig einstellen.

Stellung (*b*): Druckgefälle (M) → (K). Die Flüssigkeit wird abgedrückt und dadurch über die Spinne (S) in eine der Vorlagen (K) übergeführt.

Stellung (*c*): Gefälle (K) → (M). Der Heber wird abgerissen. Die Änderung der Richtung von (*b*) auf (*c*) läßt sich also an (H_3) durch einen einzigen Handgriff erreichen. Das ist für die Durchführung der Verdünnungsreihe wichtig, da der Menikus beim Abdrücken im Kugelhals sehr schnell sinkt.

Stellung (*d*): wie (*c*). Zum Mischen durch Durchblasen von Stickstoff jedoch besser geeignet.

Das Elektrodengefäß (M) besteht aus zwei Kugeln, in denen sich die Elektroden befinden. Die Kugeln sitzen auf zylindrischen, schmalen Hälsen, die graduiert sind.

Die Doppelelektrode ermöglicht das Erkennen von Fehlern, und zwar:

1. durch die Anordnung in verschiedenen Elektrodenräumen (mangelnder Konzentrationsausgleich, mangelnder Temperaturausgleich).

2. durch die verschieden großen Oberflächen (chemische Veränderung der Elektrodenflächen).

3. durch verschiedene Zellkonstanten und Kapazitäten (Ablesefehler, Eichfehler zwischen einzelnen Skalenteilen der Brücke, mechanische Veränderung der Zellkonstante beim Mischen mit Stickstoff, Fehler bei der Eliminierung der Blindwiderstände mit Hilfe der Konzentrationsabhängigkeit der Frequenz).

Solange beide Elektroden den gleichen Leitfähigkeitswert ergeben, sind alle diese Fehler ausgeschaltet.

Hahnfreie Überführung der Substanzen in horizontaler Richtung ist durch Schwenkgefäße möglich, die durch Schliffvorstöße miteinander verbunden sind (Abb. 3).

Die Schmierung stellt selbst dann ein Problem dar, wenn die Schliffe und Hähne nur mit der Dampfphase des $POCl_3$ in Berührung kommen, da alle Fette entweder verharzen, verkohlen oder zumindest, wie die perfluorierten Kohlenwasserstoffe, $POCl_3$ anziehen. Man kann letzteres jedoch zum Ausgangspunkt einer automatischen Schmierung machen. Schmiert man vorerst mit Fluorfett und läßt dann etwas Phosphoroxychlorid in den Schliffvorraum (S') zurücksteigen, so diffundieren von innen $POCl_3$, von außen Wasserdampf durch die Schmiermasse und bilden eine viskose Masse, deren Zusammensetzung zwischen Metaphosphorsäure und Polyphosphorylchlorid liegen dürfte (Abb. 3). Das beim Drehen der Schliffe zum Teil herausgedrückte Fett wird auf diese Weise automatisch nachgebildet. Diesen

günstigen Verhältnissen ist es zuzuschreiben, daß es überhaupt möglich war, die Apparatur lange Zeit in Betrieb zu halten.

Die Reinigung des Stickstoffes erfolgte über KOH, $Mg(ClO_4)_2$ und P_2O_5. Durch mehrere Schichten Glaswolle und zwei Porzellanfilter wird der Staub abgetrennt.

Die Ermittlung der Konzentration erfolgt aus der Konzentration der Ausgangslösung und dem Verdünnungsvolumen.

Die Einstellung der Temperatur ermöglicht ein Wassermantel, der die Meßzelle umgibt und von einem Höppler-Thermostaten mit 20 l/min Umlaufleistung gespeist wird.

Zur Widerstandsmessung wird eine Philips-Leitfähigkeitsmeßbrücke Type GM 4249 verwendet. Im ungünstigsten Falle beträgt die Genauigkeit des Gerätes bis 10^5 Ohm $\pm$ 1%; von 10^5 bis 10^6 Ohm $\pm$ 2%, oberhalb 10^6 Ohm bis $\pm$ 10%. Die Induktivität des Leitersystems fällt nicht ins Gewicht; die Kapazität läßt sich mit der Brücke abgleichen oder durch Extrapolation auf $\nu \to$ eliminieren. Der Wechselstromwiderstand macht sich erst bei Ohmschen Widerständen unterhalb 10^3 Ohm störend bemerkbar. Als Elektroden wurden nichtplatinierte Platinelektroden verwendet.

Die Reinigung des Phosphoroxychlorids. $POCl_3$ wird einmal vordestilliert, dann aus dem Destillationskolben (*DK*) unter starkem Stickstoffstrom unter Rückfluß erhitzt, bis der Siedepunkt etwa 106,5 erreicht. Dann wird der Stickstoffstrom reduziert und $POCl_3$ in die Vorratsgefäße (*VG*) destilliert. Die ersten Fraktionen werden nach Kontrolle der Leitfähigkeit abgenommen; ist die Minimalleitfähigkeit erreicht, wird das $POCl_3$ in den Vorratsgefäßen (*VG*) gesammelt.

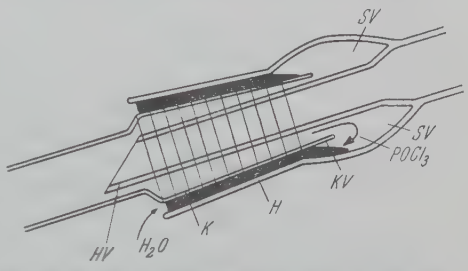


Abb. 3. Schliffverbindung. (*SV*) Schliffvorraum, aus dem $POCl_3$ in den Schliff eindringt. (*K*) Kern. (*H*) Hülse, (*KV*) Kernvorstoß, (*HV*) Hülsenvorstoß

Darstellung der Ausgangslösung. Die Substanz wird in einem verschlossenen Wägegläschen bei (*E*) in den Meßkolben (*MK*) eingebracht und durch magnetisches Rühren geöffnet. Wenn die Substanz gelöst ist, wird zur Marke aufgefüllt. Der Kolben mit dem reinen Phosphoroxychlorid muß dabei von der Spinne (*S*) an das Winkelstück (*W*) gebracht werden. Es ist das der einzige Schritt während des ganzen Arbeitsvorganges, bei dem das $POCl_3$ mit der Außenluft in Berührung kommt. Da die dargestellten Lösungen aber spezif. Leitfähigkeiten von etwa 10^{-4} bis 10^{-5} Ohm^{-1} cm^{-1} aufweisen, fällt der dadurch verursachte Fehler von 1 bis $3 \cdot 10^{-8}$ nicht ins Gewicht.

Mischen und Verdünnen. Aus dem Meßkolben wird die untere Kugel angefüllt, das Volumen bei Hahnstellung (*a*) (Abb. 2) abgelesen, die obere Kugel mit Lösungsmittel angefüllt, bei Hahnstellung (*d*) bis zum Konzentrationsausgleich (etwa 5 Min.) gemischt und bei Hahnstellung (*a*) wieder das Volumen abgelesen. Dann wird bei Hahnstellung (*b*) abgedrückt, bis der Meniskus in den Hals zwischen den Kugeln abgesunken ist und bei Hahnstellung (*c*) der Heber abgerissen. Damit ist der erste Verdünnungsschritt beendet, die anderen folgen analog. Am Ende wird die Leitfähigkeit des Lösungsmittelrestes aus (*VG*) nochmals kontrolliert.

4. Die Leitfähigkeiten von Tetraäthylammoniumchlorid-Lösungen in Phosphoroxychlorid

Tetraäthylammoniumchlorid wurde über Phosphorpentoxyd getrocknet, dreimal aus trockenem Aceton umkristallisiert und nochmals getrocknet.

a) Verdünnte Lösungen:

Tabelle 1. Auswertung von Leitfähigkeitsmessungen an Lösungen von Tetraäthylammoniumchlorid in Phosphoroxychlorid bei 20°

c	$\sqrt{c}$	Λ	$F_{(z)}$	$f_\pm$	α	$\frac{f_\pm^2 \cdot \Lambda \cdot c}{F_{(z)}}$	$F_{(z)}/\Lambda$
$1{,}41 \cdot 10^{-3}$	$3{,}75 \cdot 10^{-2}$	28,3	0,833	0,616	0,640	$182 \cdot 10^{-4}$	$294 \cdot 10^{-4}$
$7{,}81 \cdot 10^{-4}$	$2{,}80 \cdot 10^{-2}$	33,5	0,867	0,681	0,729	$140 \cdot 10^{-4}$	$259 \cdot 10^{-4}$
$5{,}58 \cdot 10^{-4}$	$2{,}45 \cdot 10^{-2}$	35,7	0,886	0,718	0,760	$116 \cdot 10^{-4}$	$248 \cdot 10^{-4}$
$4{,}31 \cdot 10^{-4}$	$2{,}07 \cdot 10^{-2}$	37,6	0,897	0,743	0,791	$99{,}4 \cdot 10^{-4}$	$239 \cdot 10^{-4}$
$3{,}38 \cdot 10^{-4}$	$1{,}84 \cdot 10^{-2}$	39,4	0,908	0,761	0,843	$84{,}9 \cdot 10^{-4}$	$230 \cdot 10^{-4}$
$2{,}36 \cdot 10^{-4}$	$1{,}54 \cdot 10^{-2}$	41,7	0,921	0,796	0,854	$67{,}6 \cdot 10^{-4}$	$221 \cdot 10^{-4}$
$1{,}82 \cdot 10^{-4}$	$1{,}35 \cdot 10^{-2}$	43,1	0,930	0,815	0,876	$56{,}1 \cdot 10^{-4}$	$215 \cdot 10^{-4}$
$1{,}31 \cdot 10^{-4}$	$1{,}14 \cdot 10^{-2}$	44,4	0,940	0,836	0,890	$43{,}3 \cdot 10^{-4}$	$212 \cdot 10^{-4}$
$9{,}83 \cdot 10^{-5}$	$0{,}992 \cdot 10^{-2}$	45,8	0,947	0,858	0,911	$35{,}0 \cdot 10^{-4}$	$207 \cdot 10^{-4}$
$7{,}30 \cdot 10^{-5}$	$0{,}855 \cdot 10^{-2}$	47,2	0,954	0,875	0,934	$27{,}7 \cdot 10^{-4}$	$202 \cdot 10^{-4}$
$5{,}57 \cdot 10^{-5}$	$0{,}745 \cdot 10^{-2}$	47,6	0,960	0,892	0,935	$21{,}9 \cdot 10^{-4}$	$201 \cdot 10^{-4}$
$3{,}98 \cdot 10^{-5}$	$0{,}630 \cdot 10^{-2}$	48,2	0,966	0,906	0,942	$16{,}3 \cdot 10^{-4}$	$200 \cdot 10^{-4}$

Trägt man die gemessenen Werte (Tab. 1) von Λ im Konzentrationsbereich zwischen 10^{-3} und 10^{-5} Mol/l gegen $\sqrt{c}$ auf (Abb. 4), so erhält man eine konvex gegen die $\sqrt{c}$-Achse gekrümmte, fast gerade Kurve, deren Neigung jedoch beträchtlich von dem Wert abweicht, der sich nach *Debye-Hückel-Onsager*[35, 36] mit $\varepsilon = 13{,}9$[37], $\eta = 0{,}01148$ poise[2, 38], $T = 293°$ K und $\Lambda_0 = 53$ zu 279,3 berechnet. Es handelt sich also um das typische Verhalten einer polaren Verbindung in einem Lösungsmittel mit niedriger Dielektrizitätskonstante, das auf Assoziation zu Ionenpaaren zurückgeführt wird. Wendet man als Kriterium das Extrapolationsverfahren von *Fuoss*[39] an, nach dem

$$F_{(z)}/\Lambda = \frac{1}{K \cdot \Lambda_0^2} \cdot \frac{f_\pm^2 \cdot \Lambda \cdot c}{F_{(z)}} + \frac{1}{\Lambda_0} \qquad (4)$$

mit $F_{(z)} = 1 - z\,[1 - z\,(1 - \ldots)^{-1/2}]^{-1/2}$ und

$$z = 279{,}3 \cdot (53)^{-3/4} \cdot \sqrt{c \cdot \Lambda}$$

[35] *P. Debye* und *G. Hückel*, Phys. Z. **24**, 311 (1923).
[36] *L. Onsager*, Phys. Z. **27**, 388 (1926).
[37] *H. Schlundt*, J. phys. Chem. **5**, 515 (1901).
[38] *G. P. Lutschinsky*, Z. anorg. allg. Chem. **223**, 210 (1935).
[39] *R. M. Fuoss*, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 488 (1935).

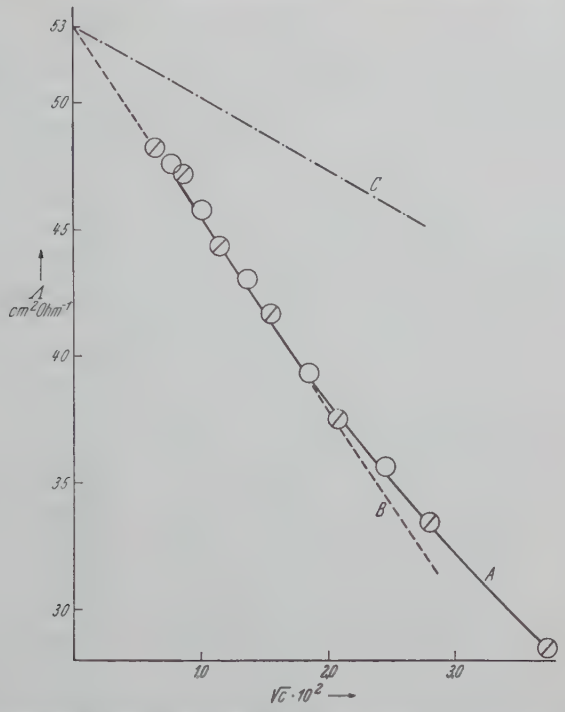


Abb. 4. Abhängigkeit der molaren Leitfähigkeit des Tetraäthylammoniumchlorids in Phosphoroxychlorid von $\sqrt{c}$ (*A*); *c* in Mol/l (B) exp. Grenztangente, $\Lambda_0 = 53—750\sqrt{c}$, (*C*) (Grenztangente berechnet nach *Debye-Hückel-Onsager*, $\Lambda_0 = 53—279\sqrt{c}$. ○ Versuchsreihe 1, ⊘ Versuchsreihe 2

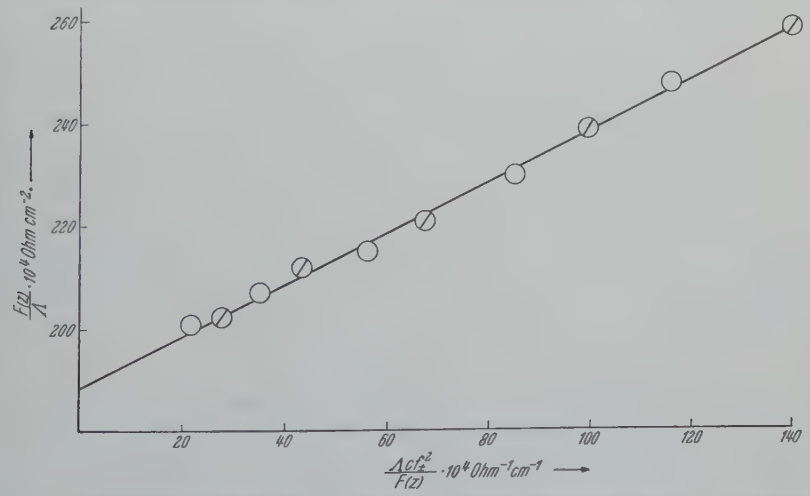


Abb. 5. Graphische Bestimmung von Λ_0 und *K* von Tetraäthylammoniumchlorid in Phosphoroxychlorid nach *Fuoss* (Gl. 4).

$$F_{(z)}/\Lambda = 0{,}50\,\frac{f_{\pm}^{2}\Lambda c}{F_{(z)}} + 1{,}884 \qquad \Lambda_0 = 53{,}0 \qquad K_2 = 7{,}1 \cdot 10^{-4}$$

bis zu einer Konzentration von $3 \cdot 10^{-7} \cdot \varepsilon^3 \sim 7 \cdot 10^{-4}$ Mol/l eine Gerade ist, sofern ein Dissoziationsgleichgewicht vorliegt, so zeigt sich, daß diese Bedingung sehr gut erfüllt ist (Tab. 1, Abb. 5). Die Vorstellungen von *Bjerrum*[40], *Fuoss* und *Kraus*[10, 11] sind also auch in Phosphoroxychlorid anwendbar.

b) Konzentrierte Lösungen:

Tabelle 2. Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen an Tetraäthylammoniumchlorid-Lösungen in Phosphoroxychlorid im konzentrierten Bereich

c	$-\log c$	Λ	$\log \Lambda$
$5{,}43 \cdot 10^{-2}$	1,265	5,35	0,728
$2{,}89 \cdot 10^{-2}$	1,540	7,84	0,874
$1{,}60 \cdot 10^{-2}$	1,796	9,80	0,991
$8{,}73 \cdot 10^{-3}$	2,059	12,45	1,095
$4{,}75 \cdot 10^{-3}$	2,323	17,7	1,248
$2{,}66 \cdot 10^{-3}$	2,575	21,7	1,337
$1{,}48 \cdot 10^{-3}$	2,833	27,0	1,431
$7{,}81 \cdot 10^{-4}$	3,107	33,5	1,521
$4{,}31 \cdot 10^{-4}$	3,366	37,6	1,575
$2{,}36 \cdot 10^{-4}$	3,627	41,7	1,620
$1{,}31 \cdot 10^{-4}$	3,883	44,4	1,647
$7{,}30 \cdot 10^{-5}$	4,137	47,2	1,674

Oberhalb einer Konzentration von $7 \cdot 10^{-4}$ Mol/l weichen die Punkte in Abb. 5 in positiver Richtung von der Geraden ab; die Berechnung ergibt für $F_{(z)}/f_{\pm}$ zu hohe Werte. Da bei höheren Konzentrationen auch die Methode von *Shedlovski*[41] versagt, lassen sich die Verhältnisse nicht mehr genau übersehen. Beschränkt man sich jedoch auf eine Bestimmung der Größenordnung der Dissoziationskonstanten, bei der ein Fehler von $\pm$ 50% im Numerus keine Rolle spielt, so kann man zu diesem Zweck die $\log \Lambda$ — $\log c$ Kurve heranziehen. *Kraus* und *Fuoss*[9, 10] fanden am Tetraisoamylammoniumnitrat, daß bei einer DK < 6 infolge der geringen Dissoziation mit $\alpha = \Lambda/\Lambda_0$ und $K = \alpha^2 c$ das Leitfähigkeitsverhalten vereinfacht als

$$\log \Lambda = -\tfrac{1}{2} \log c + \tfrac{1}{2}(\log K + 2 \log \Lambda_0) \qquad (5)$$

darstellbar ist. Trägt man die Meßergebnisse in konzentrierten Lösungen von Tetraäthylammoniumchlorid (Tab. 2) in dieser Weise auf (Abb. 6), so zeigt sich, daß diese Vorstellung in Phosphoroxychlorid trotz seiner relativ hohen Dielektrizitätskonstante anwendbar ist; oberhalb einer

[40] *N. Bjerrum*, Kgl. Dansk. Vidensk. Midd. (**7**), 9 (1926).
[41] *T. Shedlovski*, J. Franklin Inst. **225**, 739 (1938).

Konzentration von $3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l entspricht der Verlauf der Kurve einer Geraden mit der Steigung $-\frac{1}{2}$ und dem Ordinatenabschnitt $+0{,}09$. Daraus berechnet sich mit $\Lambda_0 = 53$ eine Dissoziationskonstante K, die nur ganz unwesentlich von der abweicht, die sich nach *Fuoss*[39] aus den Messungen im verdünnten Gebiet berechnen läßt.

Natürlich kann das nicht darauf zurückzuführen sein, daß die vernachlässigten Größen einzeln gleich 1 sind. Noch bei einer Konzentration von

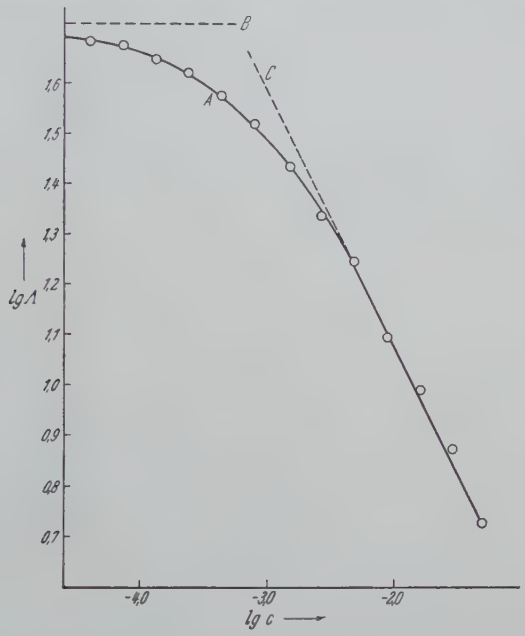


Abb. 6. Abhängigkeit des log Λ von log c
Die Kurve (A) konvergiert im verdünnten Gebiet gegen den Wert $\log \Lambda_0 = 1{,}73$ (B), im konzentrierten Bereich gegen die Gerade $\log \Lambda = -1/2 \log c + 0{,}09$ (C)

$7{,}8 \cdot 10^{-4}$ ist $F_{(z)} = 0{,}867$, $f_+ = 0{,}681$ und $(1 - \alpha) = 0{,}271$ (Tab. 1). Schreibt man (5) in ihrer vollständigen Form, so ist mit

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \cdot \frac{f_\pm{}^2}{f_{\text{paar}}} \quad \text{und} \quad \alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \cdot \frac{1}{f_\lambda}$$

$$\log \Lambda = -\tfrac{1}{2} \log c + \tfrac{1}{2} (\log K + 2 \log \Lambda_0) + \log \frac{f_\lambda}{f_\pm} \cdot f_{\text{paar}}^{1/2} \cdot (1-\alpha)^{1/2} \qquad (6)$$

Setzt man hier für Λ_0, c, K, die bekannten Werte ein, so ergibt sich

$$\frac{f_\lambda}{f_\pm} f_{\text{paar}}^{1/2} \cdot (1-\alpha)^{1/2} = \text{const} \approx 1 \qquad (7)$$

Da in diesem Bereich noch $(1-\alpha)^{1/2} \leqslant 1$, muß $\frac{d(1-\alpha)^{1/2}}{dc} \geqslant 0$ und dementsprechend $d\left(\frac{f_\lambda}{f_\pm} \cdot f_{paar}^{1/2}\right)\Big/dc \leqslant 0$ und $\frac{f_\lambda}{f_\pm} \cdot f_{paar}^{1/2} \geqslant 1$ sein. Nach Tab. 1 steigt $\frac{F_{(z)}}{f_\pm} \cdot 1$ (bis $7 \cdot 10^{-4}$ ist $F_{(z)}$ identisch mit f_λ) zwischen 10^{-5} und 10^{-3} Mol/l von 1,0 auf 1,3; es muß dann also ein Maximum durchlaufen und wieder absinken. Das dürfte darauf zurückzuführen sein, daß der vorerst vernachlässigte Aktivitätskoeffizient für das undissoziierte Ionenpaar f_{paar} mit zunehmender Konzentration immer stärker in Erscheinung tritt.

Wenn auch diese fast vollständige Kompensation der Korrekturfaktoren beim Tetraäthylammoniumchlorid ein Zufall sein mag, so läßt sich doch übersehen, daß ähnliche Verhältnisse bei analogen Gleichgewichten vorliegen sollten. Man kann daher im Rahmen der oben verlangten Genauigkeit zur Abschätzung von Gleichgewichtskonstanten

$$\frac{f_\lambda}{f_\pm} \cdot f_{paar}^{1/2} \cdot (1-\alpha)^{1/2} \equiv 1$$

setzen, solange $c \geqslant 20\ K$ ist; ein Kriterium dafür ist der gerade Verlauf der $\log \Lambda - \log c$-Kurve mit der Steigung $\sim -1/2$. Ermittelt man Λ_0 aus dem Horizontalteil der Kurve, so kann man daraus mit Hilfe des Ordinatenabschnittes K nach Gl. (5) berechnen. Die praktische Bedeutung dieser Methode liegt in der Ermittlung von Konstanten schwacher Elektrolyte, deren Leitfähigkeit sich wegen der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels nicht bis in den hochverdünnten Bereich verfolgen läßt und von Gleichgewichten, die zusätzlich zur normalen Ionenpaardissoziation erst in konz. Lösungen angeregt werden.

Darüber hinaus geht aus dem Verhalten des Tetraäthylammoniumchlorids in konz. Lösungen hervor, daß bis an die Sättigungskonzentration heran keine zusätzlichen Gleichgewichte, wie etwa Tripelionenbildung[12] auftreten. Das Verhalten einer nicht mit dem Lösungsmittel reagierenden Ionenverbindung läßt sich also auch in konz. Lösungen durch eine einzige thermodynamische Konstante hinreichend beschreiben.

c) Im Bereich der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels

Weniger übersichtlich sind die Verhältnisse im Bereich der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels. Diese beträgt bei 20° $2 \cdot 10^{-8}$ $\Omega^{-1}\,cm^{-1}$. Nimmt man an, daß es sich bei dem vorliegenden Dissoziationsgleichgewicht um einen 1,1 Elektrolyten handelt — höhere Dissoziationsstufen sind durch die niedrige Dielektrizitätskonstante des Solvens stark benachteiligt — und verwendet man als mittlere Ionenbeweglichkeit den Wert 30[42], so ergibt sich aus

[42] *M. Baaz* und *V. Gutmann*, Mh. Chem. **90**, 256 (1959).

$$c_{\text{ion}}\,(l_+ + l_-) = \varkappa \text{ und } \frac{{c_{\text{ion}}}^2}{c_{\text{undiss}}} = K_1$$

$$K_1 \cdot c_{\text{undiss}} = \left(\frac{\varkappa}{l_+ + l_-}\right)^2 = 9 \cdot 10^{-14} \tag{8}$$

Untersucht man in diesem Bereich die Leitfähigkeit des Tetraäthylammoniumchlorides, so zeigt sich mit abnehmender Konzentration fast durchwegs zuerst eine Abweichung nach kleineren Werten, als sie der Elektrolyt allein liefern sollte; erst bei etwa 1 bis $2 \cdot 10^{-6}$ Mol/l beginnt ein steiler Anstieg. Diese negativen Abweichungen sind umso stärker, je mehr die Leitfähigkeit des zum Verdünnen verwendeten Phosphoroxychlorids über

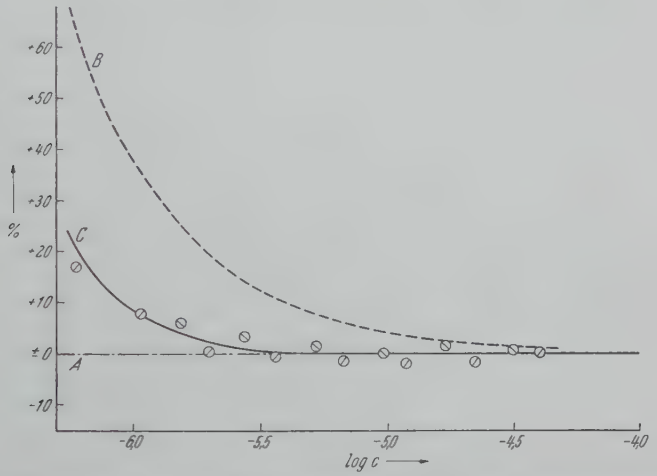


Abb. 7. *Die prozentuellen Abweichungen* der Leitfähigkeit von den für Tetraäthylammoniumchlorid allein berechneten Werten (*A*) im Bereiche der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels (*B*): Werte berechnet für Additivität der Leitfähigkeit von Lösungsmittel und Elektrolyt (*C*): Werte berechnet für gegenseitige Beeinflussung nach Gl. (10) ⊘ ⊘ Experimentelle Ergebnisse

den Wert von $\varkappa = 2 \cdot 10^{-8}$ hinausgeht. Das ist immer dann der Fall, wenn das Lösungsmittel nach der Destillation zu lange aufbewahrt wird.

Dagegen zeigen Messungen, die mit einem Lösungsmittel durchgeführt wurden, dessen Leitfähigkeit den besten Wert besitzt, keine oder fast keine negativen Abweichungen; die Kurve folgt bis zum steilen Anstieg den für das Tetraäthylammoniumchlorid allein errechneten Werten (Abb. 7).

Man kann daher annehmen, daß die negativen Abweichungen auf Verunreinigungen zurückgehen, die erst beim Stehen — eventuell auch beim Durchblasen des Stickstoffes — in das reine Lösungsmittel gelangen. Der Anstieg bei $2 \cdot 10^{-6}$ ist dagegen auf die Eigenschaften des reinen Lösungsmittels zurückzuführen.

Tabelle 3. Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen des Tetraäthylammoniumchlorids im Bereich der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels

c	$-\log c$	$\Lambda_{exp.}$	$\Lambda_{ber.}$ für $(C_2H_5)_4NCl$ allein	$\Delta\Lambda_{exp.}$ %	$\Delta\Lambda_{ber.}$ f. Additivität %	$\Delta\Lambda_{ber.}$ für gegenseitige Beeinflussg. %
$4{,}03 \cdot 10^{-5}$	4,395	48,3	48,3	± 0,0	+ 1,0	—
$3{,}14 \cdot 10^{-5}$	4,503	49,2	48,9	+ 0,6	1,3	—
$2{,}23 \cdot 10^{-5}$	4,652	48,6	49,5	— 1,8	1,8	—
$1{,}72 \cdot 10^{-5}$	4,765	50,6	49,9	+ 1,4	2,3	—
$1{,}19 \cdot 10^{-5}$	4,925	49,5	50,5	— 2,0	3,3	—
$9{,}77 \cdot 10^{-6}$	5,011	50,8	50,8	± 0,0	3,9	—
$6{,}65 \cdot 10^{-6}$	5,177	50,4	51,1	— 1,4	5,9	—
$5{,}20 \cdot 10^{-6}$	5,284	52,1	51,3	+ 1,6	7,5	+ 0,2
$3{,}64 \cdot 10^{-6}$	5,439	51,4	51,6	— 0,4	10,6	0,7
$2{,}82 \cdot 10^{-6}$	5,560	53,4	51,8	+ 3,2	13,7	1,1
$1{,}96 \cdot 10^{-6}$	5,708	52,3	52,0	+ 0,2	19,6	2,3
$1{,}56 \cdot 10^{-6}$	5,807	55,1	52,1	+ 5,8	24,6	3,6
$1{,}08 \cdot 10^{-6}$	5,967	56,0	52,2	+ 7,7	35,5	7,0
$5{,}97 \cdot 10^{-7}$	6,225	61,4	52,5	+ 17,0	+ 64,0	+ 20,7

Zwischen dem Elektrolytgleichgewicht und dem Eigenionisationsgleichgewicht des „leitfähigkeitsreinen" Phosphoroxychlorids sind folgende Arten von Wechselwirkung denkbar:

1. Kein gemeinsames Ion; Additivität der Leitfähigkeiten.

2. Ein gemeinsames Ion; die Konstanten K_1 der Eigendissoziation und K_2 des Tetraäthylammoniumchlorids sind ungefähr gleich groß:

$$K_1 = \frac{[A^+]\,[Cl^-]}{[c_1 - A^+]} \sim K_2 = \frac{[B^+]\,[Cl^-]}{[c_2 - B^+]} = 7 \cdot 10^{-4}$$

Aus der Elektroneutralitätsbedingung $A^+ + B^+ = Cl^-$ folgt dann

$$[Cl^-] = \frac{K}{2}\left(\sqrt{1 + 4\,\frac{c_1 + c_2}{K}} - 1\right) \qquad (9)$$

Additivität gilt ab

$$4\,\frac{c_1 + c_2}{K} \leqslant 0{,}08, \text{ also } c_1 + c_2 \leqslant 1{,}4 \cdot 10^{-5}$$

Für die Bedingung $K_1 \sim 7 \cdot 10^{-4}$ folgt aus Gl. (8) $c_1 \sim 3 \cdot 10^{-7}$. Die Grenze der Additivität liegt demnach bei einer Elektrolytkonzentration c_2 von 10^{-5} Mol/l.

3. Ein gemeinsames Ion; $K_1 \gg K_2$. Die gleichen Überlegungen wie bei 2. Additivität.

4. Ein gemeinsames Ion; $K_2 \gg K_1$.

Mit $[A^+]\,[Cl^-] = 9 \cdot 10^{-14}$ (Gl. 8), $B^+ = c_2$ und $A^+ + B^+ = Cl^-$ folgt

$$[Cl^-] = \frac{c_2}{2} + \sqrt{c_2^2/4 + 9 \cdot 10^{-14}} \qquad (10)$$

Es läßt sich also durch Überprüfung des Leitfähigkeitsverhaltens grundsätzlich zwischen 4. einerseits und 1., 2., 3. andererseits unterscheiden. Trägt man in Abb. 7 die für beide Fälle berechneten Kurven ein (Tab. 3), so sieht man trotz der Streuung, daß die Meßpunkte gut mit den für 4. berechneten Werten übereinstimmen. Die Leitfähigkeit des siedepunkts- und leitfähigkeitsreinen Phosphoroxychlorids ist also auf ein Gleichgewicht zurückzuführen, dessen Konstante $K_1 \ll 10^{-4}$ ist.

Damit ist nicht nur gezeigt, daß es sich grundsätzlich um eine Eigendissoziation handeln kann, es sind auch die Verunreinigungen, die statt dessen in Frage kommen, stark eingeschränkt. Protonenverbindungen, wie Wasser oder Dichlorphosphorsäure, und polare Chloride, wie etwa Natriumchlorid, welche aus dem Glas stammen könnten, scheiden aus. Es sind nur die kovalenten Chloride Chlorwasserstoff oder Diphosphorylchlorid in Betracht zu ziehen. Andererseits haben potentiometrische Messungen und Austauschversuche an Tetraäthylammoniumchloriden[3, 43] Hinweise ergeben, daß tatsächlich eine Eigendissoziation besteht. Setzt man diese als gegeben voraus, so berechnet sich aus den Leitfähigkeitsmessungen für das Ionenprodukt ein Wert von $\leqslant 9 \cdot 10^{-14}$ in befriedigender Übereinstimmung mit den Ergebnissen vorläufiger potentiometrischer Untersuchungen[7].

[43] *B. J. Masters, N. D. Potter, D. R. Asher* und *T. H. Norris*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4252 (1956).

Leitfähigkeitsmessungen in Phosphoroxychlorid*, 2. Mitt.[1]:

Tetraalkylammoniumsalze

Von

M. Baaz und **V. Gutmann**

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 14. Januar 1959)

An einer Reihe typischer Ionenverbindungen wird die Abhängigkeit der Grenzleitfähigkeit und der Dissoziationskonstante von der Ionengröße untersucht. Indirekte Methoden ergeben gut übereinstimmende Werte für die Ionenbeweglichkeiten. Für die Tetraalkylammoniumionen und das Perchloration gilt die *Walden*sche Regel, aber auch das Chloridion zeigt keine anomale Beweglichkeit. Bei den R_4N^+-, Cl^-- und ClO_4^--Ionen sind die *Bjerrum*schen Parameter den *Stokes*schen Radien proportional; das abweichende Verhalten der Br^-- und J^--Ionen wird durch Solvolyse erklärt.

Einleitung

Im Zuge der Leitfähigkeitsmessungen in Phosphoroxychlorid[1], die zusammen mit potentiometrischen[2-4] und spektrophotometrischen[5] Untersuchungen zu qualitativen und quantitativen Aufschlüssen über komplexchemische Gleichgewichte führen sollen, wurde bisher[1] das Verhalten einer typischen Ionenverbindung, die nicht mit dem Lösungsmittel re-

* Zugleich 12. Mitt. der Reihe „Das Solvosystem Phosphoroxychlorid".

[1] 1. Mitt.: *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Mh. Chem. **90**, 239 (1959).

[2] *V. Gutmann* und *F. Mairinger*, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 279 (1957).

[3] *V. Gutmann* und *F. Mairinger*, Mh. Chem. **89**, 724 (1958).

[4] *V. Gutmann* und *F. Mairinger*, unveröffentlicht.

[5] *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Mh. Chem. **90**, 271 (1959).

agieren kann, in konzentrierten und verdünnten Lösungen untersucht. Dabei ergab sich, daß für solche Verbindungen die Vorstellungen von *Bjerrum*[6], *Fuoss* und *Kraus*[7, 8] über Ionenpaarbildung zur Erklärung des Leitfähigkeitsverhaltens verdünnter Lösungen anwendbar sind und auch in konzentrierten Lösungen näherungsweise ihre Gültigkeit behalten.

Tabelle 1. Löslichkeiten einiger 1-1wertiger Ionenverbindungen und die Farbe ihrer Lösungen

Substanz	Löslichkeit	Farbe der Lösung
CsCl	$\sim 10^{-5}$	farblos
Alkalichloride	$<$ CsCl	farblos
$(CH_3)_4NCl$	$\sim 5 \cdot 10^{-4}$	farblos
$(C_2H_5)_4NCl$	$\sim 5 \cdot 10^{-2}$	farblos
$(C_3H_7)_4NCl$	$>$ $(C_2H_5)_4NCl$	farblos
$(C_4H_9)_4NCl$	$>$ $(C_2H_5)_4NCl$	farblos
$(C_2H_5)_4NBr$	$>$ $(C_2H_5)_4NCl$	gelb
$(C_2H_5)_4NJ$	$>$ $(C_2H_5)_4NCl$	dunkelbraun
$(C_2H_5)_4NClO_3$	gut, sichtbare chem. Reaktion	gelb
$(C_2H_5)_4NBrO_3$....	gut, sichtbare chem. Reaktion	gelb
$(C_2H_5)_4NJO_3$	gut, sichtbare chem. Reaktion	braun
$(C_2H_5)_4NMnO_4$ ...	gut, sichtbare chem. Reaktion	blau, nach Tagen farblos
$(C_2H_5)_4NClO_4$	$\sim$ $(C_2H_5)_4NCl$	farblos
die entsprechenden Kaliumsalze	fast unlöslich	farblos

In dieser Arbeit soll nun untersucht werden, wie die beiden Konstanten, die nach dieser Auffassung das Leitfähigkeitsverhalten bestimmen — nämlich die Grenzleitfähigkeit Λ_0 und die Dissoziationskonstante des Ionenpaares K —, von der Größe der Ionen abhängen, und ob eine allgemeingültige Beziehung zwischen ihnen nachweisbar ist. Die Existenz einer solchen Beziehung würde es gestatten, bei einer Reihe durch Leitfähigkeitsmessungen quantitativ erfaßbarer Gleichgewichte den chemischen vom elektrostatischen Anteil zu trennen und so Aufschlüsse über die eigentlichen chemischen Affinitäts- und Bindungsverhältnisse zu gewinnen.

Die zu untersuchenden Substanzen sollten

1. Ionenverbindungen aus einwertigen Ionen,
2. gut löslich und
3. möglichst inert gegen das Lösungsmittel sein.

[6] *N. Bjerrum*, Kgl. Danske Videnskal Selskal. Medd. **7**, 9 (1926).
[7] *R. M. Fuoss* und *C. A. Kraus*, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 476 (1933).
[8] *R. M. Fuoss* und *C. A. Kraus*, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 1018 (1933).

Von den Salzen, die nach 1. in Betracht gezogen worden waren, scheiden die Alkalisalze[9] und $(CH_3)_4NCl$ wegen zu geringer Löslichkeit aus (Tab. 1); die Halogenide mit Ausnahme der Chloride und die anionischen Oxokomplexe, mit Ausnahme des Perchlorates, scheinen Solvolyse zu erleiden. Permanganat wird bei Kontakt mit Phosphoroxychlorid vorerst braun, geht dann aber sofort blau in Lösung; die Farbe wird mit der Zeit fahler und verschwindet schließlich ganz, während farblose Nadeln ausfallen. Wahrscheinlich bildet sich zunächst ein instabiler Chlorokomplex. Nitrat löst sich mit schwach gelber, Chlorat, Bromat und Jodat unter Aufbrausen mit gelber bis brauner Farbe; die Lösungsgeschwindigkeit ist ungewöhnlich groß und deutet ebenfalls auf chemische Reaktion mit dem Lösungsmittel. Hier bilden sich vielleicht die freien Halogene; diese Verbindungen kommen also für die Messungen nicht in Frage. Interessant ist, daß die entsprechenden Kaliumsalze fast unlöslich sind; die Substanz bleibt beim Kontakt mit dem Lösungsmittel unverändert, das Lösungsmittel farblos, was besonders bei dem intensiv gefärbten und labilen MnO_4^- auffällig ist. Die Sättigungskonzentration scheint also so gering zu sein, daß sie vom Solvolysengleichgewicht unter diesen Bedingungen toleriert wird. Tetraäthylammoniumbromid und -jodid geben zwar ebenfalls Gelbfärbung, die möglichen Reaktionen sind aber noch am ehesten zu übersehen; daher wurden diese Verbindungen neben Tetraäthyl-, Tetrapropyl-, Tetrabutylammoniumchlorid und Tetraäthylammoniumperchlorat für die Messungen herangezogen.

Präparate

Tetraäthylammoniumchlorid wurde wie früher beschrieben[1] gereinigt. *Tetrapropylammoniumchlorid*: Tripropylamin und Propyljodid wurden 50 Stdn. am Wasserbad erwärmt und dann das rohe $(C_3H_7)_4NJ$ dreimal aus Aceton umkristallisiert. Das reine Jodid wurde nun in absol. Alkohol mit einem Überschuß an frisch gefälltem, mit absol. Alkohol gewaschenen AgCl 10 Stdn. gerührt, das Gemisch AgJ-AgCl abfiltriert, im Filtrat auf J^- geprüft und zur Trockene eingedampft. Bei 100° wurde scharf über P_2O_5 getrocknet, zweimal aus Aceton umkristallisiert und zuletzt bei Zimmertemp. über P_2O_5 nochmals getrocknet. *Tetrabutylammoniumchlorid* wurde wie Tetrapropylammoniumchlorid gewonnen. *Tetraäthylammoniumbromid* wurde aus dem Hydroxyd und Bromwasserstoff hergestellt und aus Aceton umkristallisiert. *Tetraäthylammoniumjodid* (Schuchardt „rein") wurde aus Aceton umkristallisiert. *Tetraäthylammoniumperchlorat* wurde aus dem Hydroxyd und Perchlorsäure, *Tetraäthylammoniumnitrat* und *-sulfat* aus Hydroxyd und HNO_3 bzw. H_2SO_4 dargestellt. *Tetraäthylammoniumpermanganat*, *-chlorat*, *-bromat* und *-jodat* aus Sulfat durch Umsetzen mit den entsprechenden Bariumsalzen in absol. Alkohol; das Permanganat wurde aus Wasser, die übrigen Salze aus Aceton umkristallisiert.

Die Reinigung des *Phosphoroxychlorids* sowie die Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen erfolgte wie früher beschrieben[1].

[9] *V. Gutmann*, Mh. Chem. **83**, 279 (1952).

Die Leitfähigkeiten

Tabelle 2. Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen bei 20° und Auswertung nach *Fuoss*

Substanz	c	$\sqrt{c} \cdot 10^2$	Λ	$F_{(z)}$	$f\pm$	α	$\frac{F_{(z)} \cdot 10^4}{\Lambda}$	$\frac{f_\pm^2 \cdot \Lambda \cdot c}{F_{(z)}} \cdot 10^4$
Tetrapropyl-ammonium-chlorid	$1{,}15 \cdot 10^{-3}$	3,39	30,5	0,832	0,618	0,792	273	161,5
	$6{,}09 \cdot 10^{-4}$	2,46	34,2	0,874	0,693	0,845	255_5	114,1
	$3{,}36 \cdot 10^{-4}$	1,83	36,9	0,904	0,756	0,883	245	78,3
	$1{,}80 \cdot 10^{-4}$	1,34	39,4	0,929	0,812	0,916	236	50,5
	$9{,}73 \cdot 10^{-5}$	$0{,}98_6$	41,7	0,946	0,856	0,953	227	31,5
	$4{,}94 \cdot 10^{-5}$	$0{,}70_2$	43,3	0,962	0,895	0,970	222	17,8
	$2{,}77 \cdot 10^{-5}$	$0{,}52_6$	44,3	0,971	0,918	0,987	219_5	10,6
Tetrabutyl-ammonium-chlorid	$1{,}25 \cdot 10^{-3}$	3,53	29,8	0,817	0,596	0,829	274_5	161,5
	$6{,}69 \cdot 10^{-4}$	2,58	32,9	0,863	0,697	0,865	262_5	117,5
	$3{,}66 \cdot 10^{-4}$	1,91	35,6	0,897	0,744	0,902	252	73,6
	$2{,}00 \cdot 10^{-4}$	1,41	37,5	0,922	0,804	0,924	246	52,6
	$1{,}07 \cdot 10^{-4}$	$1{,}03_5$	39,5	0,942	0,850	0,952	241	32,3
	$5{,}61 \cdot 10^{-5}$	$0{,}74_8$	40,8	0,958	0,880	0,969	237	$18{,}4_5$
Tetraäthyl-ammonium-perchlorat	$4{,}25 \cdot 10^{-4}$	2,06	37,0	0,903	0,745	0,787	244	96,9
	$2{,}28 \cdot 10^{-4}$	1,51	41,3	0,926	0,799	0,858	224	64,9
	$1{,}26 \cdot 10^{-4}$	1,12	44,5	0,943	0,842	0,906	212	42,1
	$6{,}98 \cdot 10^{-5}$	$0{,}83_4$	47,5	0,957	0,877	0,955	201_5	26,7
	$3{,}85 \cdot 10^{-5}$	$0{,}62_0$	48,9	0,968	0,905	0,970	198	15,9
Tetraäthyl-ammonium-bromid	$1{,}25 \cdot 10^{-3}$	3,53	33,9	0,843	0,600	0,820	249	182,0
	$7{,}03 \cdot 10^{-4}$	2,65	37,1	0,866	0,669	0,873	233	135,5
	$3{,}88 \cdot 10^{-4}$	1,97	39,9	0,898	0,738	0,908	225_5	94,5
	$2{,}16 \cdot 10^{-4}$	1,47	42,1	0,923	0,794	0,932	219	61,5
	$1{,}18_5 \cdot 10^{-4}$	1,09	44,7	4,942	0,840	0,960	213	39,4
Tetraäthyl-ammonium-jodid	$1{,}24 \cdot 10^{-3}$	3,52	36,3	0,816	0,581	0,920	225	153,0
	$6{,}76 \cdot 10^{-4}$	2,60	39,2	0,863	0,669	0,926	220	118,2
	$3{,}73 \cdot 10^{-4}$	1,93	41,5	0,898	0,740	0,942	216_5	85,0
	$2{,}06 \cdot 10^{-4}$	$1{,}43_5$	43,4	0,923	0,799	0,959	213	57,1
	$1{,}12 \cdot 10^{-4}$	$1{,}05_8$	44,9	0,943	0,845	0,971	210_5	36,0
	$6{,}17 \cdot 10^{-5}$	$0{,}78_5$	45,6	0,958	0,884	0,972	210	22,0
	$3{,}26 \cdot 10^{-5}$	$0{,}57_0$	46,4	0,969	0,912	0,976	207_5	$12{,}5_5$
Tetraäthyl-ammonium-chlorid	wurde bereits früher[1] beschrieben							

Bei jeder Substanz wurden drei bis sechs Versuchsreihen durchgeführt; sie waren im Bereich zwischen $\pm$ 1% und $\pm$ 2% reproduzierbar. In Tab. 2 ist für jede Verbindung die „repräsentativste" Reihe eingetragen, d. h. diejenige, die den Mittelwerten der Streuung am besten entspricht. Trägt man Λ gegen $\sqrt{c}$ auf (Abb. 1), so zeigt sich durchweg ein dem Tetraäthylammoniumchlorid[1] analoges Verhalten: die Steigungen der

Grenztangenten bleiben hinter den nach *Debye-Hückel-Onsager*[10, 11] berechneten Werten zurück, ebenso sind die Grenzwerte der Leitfähigkeit höher als die, die sich nach dem Extrapolationsverfahren nach *Fuoss*[12] ergeben. Letzteres dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die Kurven

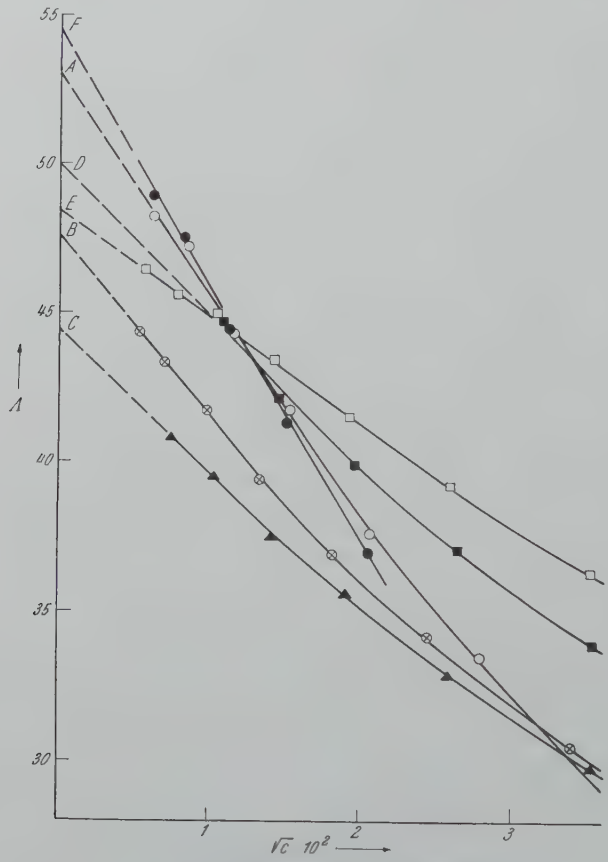


Abb. 1. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von
○ Tetraäthylammoniumchlorid (A)
⊗ Tetrapropylammoniumchlorid (B)
▲ Tetrabutylammoniumchlorid (C)
■ Tetraäthylammoniumbromid (D)
□ Tetraäthylammoniumjodid (E)
● Tetraäthylammoniumperchlorat (F)

S-förmig in die *D.-H.-O.*-Grenztangente einbiegen sollten; in Phosphoroxychlorid lassen sich die Leitfähigkeitsmessungen wegen der Eigenleitfähigkeit allerdings nicht bis in diese Bereiche verfolgen. Die Kurven

[10] *P. Debye* und *G. Hückel*, Phys. Z. **24**, 311 (1923).
[11] *L. Onsager*, Phys. Z. **27**, 388 (1926).
[12] *R. M. Fuoss*, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 488 (1935).

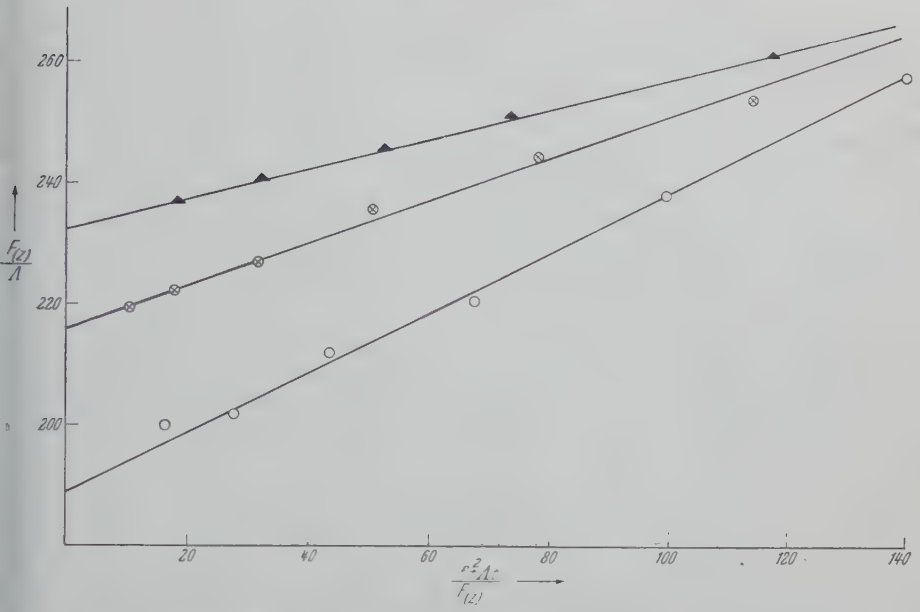


Abb. 2. *Fuoss*-Geraden der Tetraalkylammoniumchloride; Punktsymbole wie in Abb. 1

liegen relativ nahe beisammen, sie überstreichen etwa nur einen Bereich von 10 Einheiten, das sind etwa 20% der höchsten Werte. Schon daraus

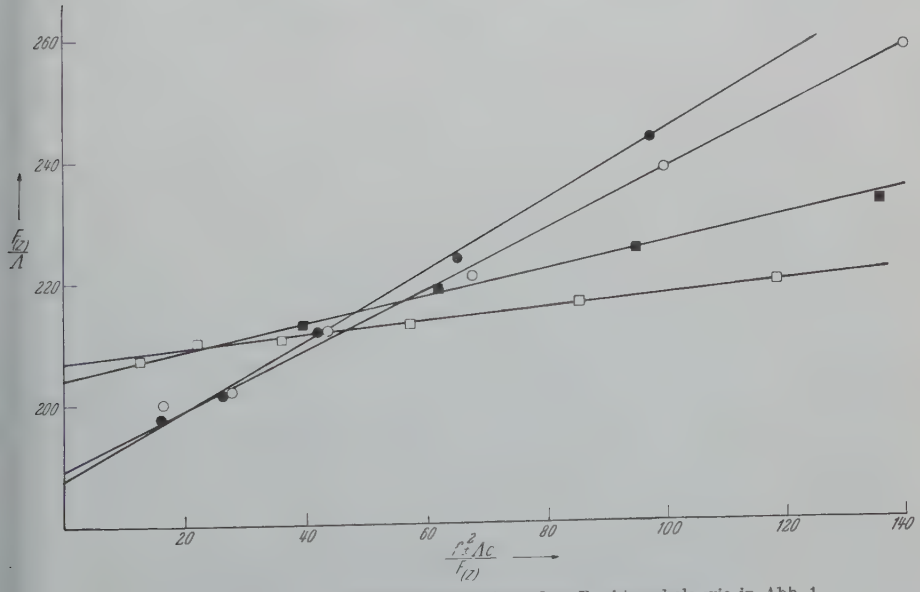


Abb. 3. *Fuoss*-Geraden der Tetraäthylammoniumsalze; Punktsymbole wie in Abb. 1

läßt sich ersehen, daß unter den untersuchten Ionen keines mit anomaler Beweglichkeit sein kann.

In Abb. 2 und Abb. 3 sind die *Fuoss*-Geraden[12] zur Ermittlung von Λ_0 und K eingezeichnet (Tab. 2); das eine Mal ist das Anion (Chlorid), das andere Mal das Kation (Tetraäthylammonium) konstant gehalten. Der Unterschied ist deutlich erkennbar; während sich bei den Tetraalkylammoniumchloriden die Konstante gleichmäßig mit der Grenzleitfähigkeit ändert, ist das Verhalten bei den Tetraäthylammoniumsalzen nicht so einheitlich. In allen Fällen ist die geforderte Gültigkeit der Funktion[12] $\frac{F_{(z)}}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0^2 \cdot K} \cdot \frac{f_\pm^2 \cdot \Lambda \cdot c}{F_{(z)}} + \frac{1}{\Lambda_0}$ sehr gut erfüllt; auch beim Bromid und Jodid, bei denen eine überlagerte Solvolyse in Betracht zu ziehen ist. Demnach handelt es sich um Gleichgewichte, die zumindest formal als $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$ darstellbar sind.

Tabelle 3. Grenztangenten, Grenzleitfähigkeiten und Dissoziationskonstanten

Substanz	Λ_0 aus Λ-$\sqrt{c}$-Diagramm	$\Lambda_{exp.}$	$\Lambda_{ber.}$ *D.-H.-O.*	$^1/_{\Lambda_0} \cdot 10^2$	Λ_0 nach *Fuoss*	$\frac{1}{\Lambda_0^2 \cdot K}$	$K \cdot 10^4$	$-\log K$
$(C_2H_5)_4NCl$	53,0	740	279	189	53,0	0,50	7,14	3,15
$(C_3H_7)_4NCl$	47,6	600	262	216	46,3	0,36	13,0	2,89
$(C_4H_9)_4NCl$	44,4	480	252	232,5	43,0	0,255	21,2	2,67
$(C_2H_5)_4NBr$	50,0	490	270	204	49,0	0,22	18,9	2,72
$(C_2H_5)_4NJ$	48,5	370	265	207	48,3	0,11	38,9	2,41
$(C_2H_5)_4NClO_4$	54,4	840	283	187,5	53,4	0,58	6,07	3,22

Trägt man $\log K$ gegen $\frac{1}{\Lambda_0}$ auf (Abb. 4), so zeigt sich tatsächlich die erwartete gleichsinnige Änderung; je größer $\frac{1}{\Lambda_0}$, desto größer die Konstante K. Allerdings besteht zwischen den sechs Punkten keine einheitliche Beziehung. Sowohl durch die Punkte mit konstantem Kation als auch durch die Punkte mit konstantem Anion läßt sich eine Gerade legen; im ersten Fall ändert sich Λ_0 stark, im zweiten wenig mit K. Beides kann natürlich nicht gleichzeitig der Fall sein. Existiert eine solche Beziehung im physikalischen Sinne, so muß sie auf eine Beziehung zwischen atomaren Dimensionen zurückgehen, nämlich der Summe der *Stokes*schen Radien[13–15], der Ionendimension gegenüber Reibungsphänomenen, und dem *Bjerrum*schen Parameter a[6, 8], dem kleinsten Abstand der beiden Ladungsschwerpunkte bei Stoßvorgängen zwischen den Ionen. Eine Ent-

[13] *H. Ulich*, Fortschr. chem. Phys. **18**, 616 (1926).
[14] *H. Ulich*, Trans. Faraday Soc. [London] **23**, 392 (1927).
[15] *H. Ulich*, Z. Elektrochem. **36**, 505 (1930).

scheidung läßt sich also erst durch Vergleich dieser beiden Größen treffen; dazu ist die Kenntnis der Ionenbeweglichkeiten und der *Stokes*schen Radien notwendig.

Die Ionenbeweglichkeiten

In Phosphoroxychlorid stehen derzeit noch keine brauchbaren Überführungsmessungen zur Verfügung; die bisher durchgeführten Untersuchungen[16] beschränkten sich auf Lösungen von Aluminium(III)-chlorid

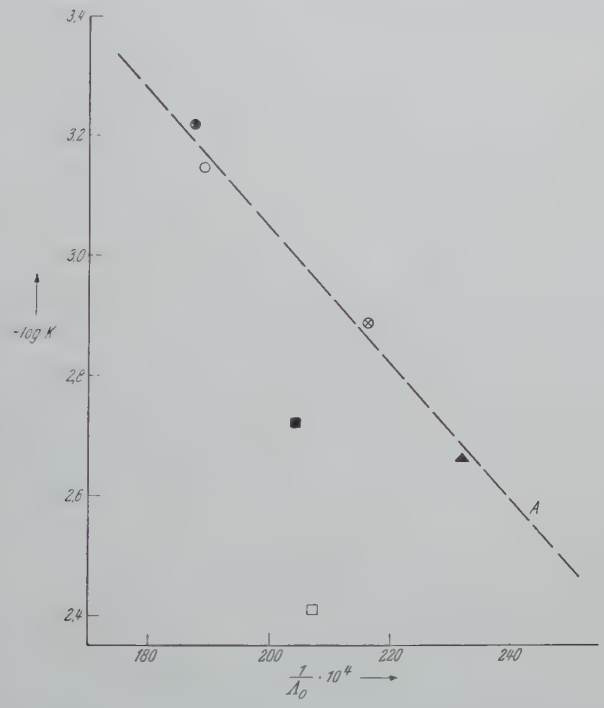


Abb. 4. Abhängigkeit log K von $^1/_{\Lambda_0}$; Punktsymbole wie in Abb. 1

und Antimon(V)-chlorid in hochkonzentrierten Bereichen, wo wegen physikalischer und chemischer Assoziationsvorgänge keine exakten Aussagen möglich sind. Es ist daher notwendig, indirekte Methoden zur Berechnung der Ionenbeweglichkeiten heranzuziehen.

1. Die klassische Methode von *Walden* und *Ulich*[17, 18] setzt die Gültigkeit der *Walden*schen Regel $l_0 \cdot \eta_0 = \text{const.}$ für das Tetraäthylammo-

[16] *V. Gutmann* und *R. Himml*, Z. physik. Chem. (N. F.) **4**, 157 (1955).
[17] *P. Walden*, Z. anorg. allg. Chem. **113**, 113 (1920).
[18] *P. Walden* und *H. Ulich*, Z. physik. Chem. **114**, 297 (1924).

niumion in Phosphoroxychlorid voraus. Aus dem Wert 0,294 von *Ulich*[19] folgt mit der Zähigkeit des Phosphoroxychlorids 0,01148 Poise[20, 21] die Beweglichkeit des Tetraäthylammoniumions in Phosphoroxychlorid zu 25,6. Die daraus berechneten Werte für die anderen untersuchten Ionen finden sich in Tab. 4 unter l_1.

Tabelle 4. Ionenbeweglichkeiten, *Stokes*sche Radien und Solvatationszahlen in Phosphoroxychlorid-Lösungen

Ion	l_1	l_2	$l_{H_2O\ 25°}$	R_{st}	$R_{ber.}$	$n_{solv.}$
$[(C_2H_5)_4N]^+$	25,6	24,0	32,7	2,98	2,79[a]	—
$[(C_3H_7)_4N]^+$	18,9	17,3	23,4	4,13	3,89[a]	—
$[(C_4H_9)_4N]^+$	15,6	14,0	19,5	5,10	4,67[a]	—
Cl^-	27,4	29,0	—	2,46	1,81[22]	0,5 bis 1,0
Br^-	23,4	25,0	—	2,86	1,96[22]	1,0 bis 2,0
J^-	22,7	24,3	—	2,94	2,19[22]	1,0 bis 2,0
$[ClO_4]^-$	27,8	29,4	—	2,43	2,34 bis 2,43[23]	—

[a] *Stokes*sche Radien in Wasser.

2. Eine zweite Möglichkeit zur Ermittlung der Ionenbeweglichkeiten bietet die Auswertung systematischer Leitfähigkeitsmessungen, bei denen ein Ion konstant gehalten und das andere variiert wird. Voraussetzung dabei ist, daß die Radien der variierten Ionen bekannt sind und Gewißheit besteht, daß diese nicht mit dem Phosphoroxychlorid reagieren. Diese Bedingung ist am besten bei den Tetraalkylammoniumchloriden gegeben. Aus dem Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung

$$\Lambda_0 = l_{0(R_4N^+)} + l_{0(Cl^-)}$$

folgt mit $l_{0(R_4N^+)} = \frac{k_1}{\eta_{POCl_3}} \cdot \frac{1}{R_{st}}$ und $R_{st} = f \cdot R$,

$$\Lambda_0 = l_{0(Cl^-)} + \frac{k_1}{f \cdot \eta_{POCl_3}} \cdot \frac{1}{R}, \qquad (1)$$

wobei R_{st}, der Radius des solvatisierten Ions, vom Radius R des unsolvatisierten Ions um den Faktor f verschieden sein kann. Berechnet man R aus den Ionenbeweglichkeiten der Tetraalkylammoniumionen in Wasser[24], für die die *Walden*sche Regel gilt[25], so daß

[19] *H. Ulich* in *Eucken-Wolf*, „Hand- u. Jahrb. chem. Phys." **6**, II, S. 149 (Springer 1933).
[20] *V. Gutmann*, Z. anorg. allg. Chem. **269**, 279 (1952).
[21] *P. Lutschinsky*, Z. anorg. allg. Chem. **223**, 210 (1935).
[22] *D'Ans-Lax*, Taschenbuch f. Chemiker u. Physiker **1943**, S. 183.
[23] *H. Braekken* und *L. Häring*, Z. Krist. **75**, 538 (1930).
[24] *R. A. Robinson* und *R. H. Stokes*, „Electrolytic Solutions", London 1955.
[25] *H. Ulich* in *Eucken-Wolf*, „Hand- u. Jahrb. chem. Phys." **6**, II, S. 148.

die *Stokes*chen Radien der Ionen in Wasser als Wirkungsradien der „nackten" Ionen gegenüber Reibungsphänomenen im Sinne des *Stokes*chen Gesetzes angesehen werden können (Tab. 4), so wird mit

$$l_{0\,(R_4N^+\,\text{in}\,H_2O)} = \frac{k_1}{\eta_{H_2O}} \cdot \frac{1}{R},$$

$$\Lambda_0 = l_{0(Cl^-)} + \frac{\eta_{H_2O}}{\eta_{POCl_3}} \cdot \frac{1}{f} \cdot l_{0\,(R_4N^+\,\text{in}\,H_2O)}. \qquad (2)$$

Trägt man die gemessenen Grenzleitfähigkeiten für die Tetraalkylammoniumchloride in Phosphoroxychlorid (Tab. 3) gegen die Beweglichkeiten

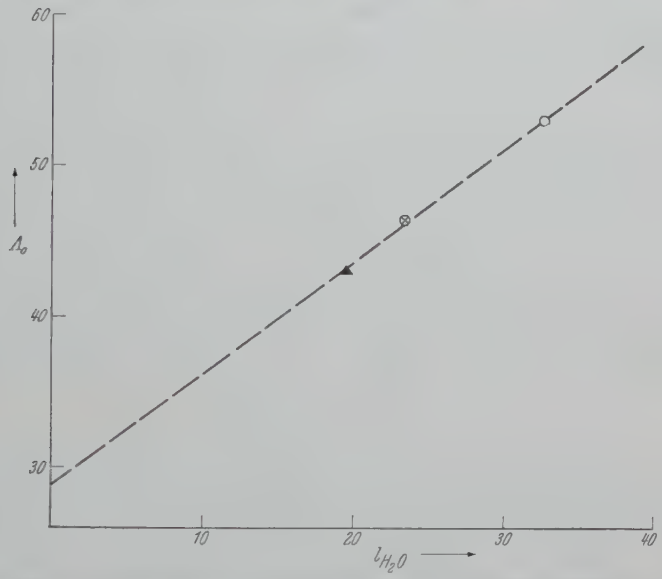


Abb. 5. Ermittlung der Beweglichkeit des Chloridions durch systematische Leitfähigkeitsmessungen an Tetraalkylammoniumchloriden; Punktsymbole wie Abb. 1

der Tetraalkylammoniumionen in Wasser (Tab. 4) auf, so ergibt sich eine Gerade mit dem Ordinatenabschnitt $l_{0(Cl^-)} = 29$ und der Steigung 0,74 (Abb. 5). Daraus errechnet man mit $\eta_{H_2O\,(25°)} = 0{,}00895$[26] einen Wert für den Faktor f zu 1,05; die *Walden*schen Produkte der Tetraalkylammoniumionen sind also um etwa 5% von denen in Wasser verschieden; das bedeutet 2 bis 3% bei den Leitfähigkeiten, einen Betrag, der als Meßfehler gedeutet werden kann. Aus dem Wert für $l_{0(Cl^-)}$ findet man die Beweglichkeiten der anderen Ionen (l_2 in Tab. 4); sie sind von den aus (1.) ermittelten Werten um den Betrag 1,6 (je nach Absolutwert 6—10%)

[26] Internat. Critical Tables **5**, S. 10.

verschieden. Im folgenden werden die Werte l_2 als maßgeblich angesehen werden.

Aus dem Vorhergehenden ergeben sich als wichtigste Folgerungen:

1. Die Tetraalkylammoniumionen gehorchen in Phosphoroxychlorid der *Walden*schen Regel.

2. Auch das Perchloration gehorcht der *Walden*schen Regel, wie sich durch Vergleich mit den Werten in Tab. 5 ergibt. Es ist das eine weitere Bestätigung der hier ermittelten Werte für die Ionenbeweglichkeiten.

Tabelle 5. *Walden*-Produkte für ClO_4^- [27]

Solvens	$l_0 \cdot \eta_0$	Solvens	$l_0 \cdot \eta_0$	Solvens	$l_0 \cdot \eta_0$
C_2H_5OH	0,340	$CH_3COC_2H_5$	0,340	$C_2H_4Cl_2$	0,340
CH_3COCH_3	0,366	CH_3CN	0,359	$POCl_3$	0,339

3. Das Lösungsmitteleigenion Cl^- zeigt normale Beweglichkeit; es liegt also kein anomaler Leitungsmechanismus vor.

4. Die Beweglichkeiten von Ionen mittlerer Größe liegen zwischen 20 und 30.

Die *Stokes*schen Radien

Nach *Ulich*[15] lassen sich die *Stokes*schen Radien der Ionen aus den Beweglichkeiten nach

$$l_0 = 8{,}19 \cdot 10^{-9} \frac{|z|}{R_{st} \cdot \eta_0} \tag{3}$$

berechnen, sofern man das *Stokes*sche Gesetz als gültig voraussetzt. Mit der Ionenladung $z = 1$ und $\eta_{20°} = 0{,}0115$[20, 21] ergibt das für $POCl_3$

$$R_{st} = 7{,}14 \cdot 10^{-7} \frac{1}{l_0}. \tag{4}$$

In Tab. 4 sind die so berechneten Werte eingetragen. Bei den Tetraalkylammoniumionen ergibt der Vergleich mit den Radien im Wasser ($R_{ber.}$ in Tab. 4) etwas zu große Werte, doch kann man entsprechend der Gültigkeit der *Walden*schen Regel auf das Fehlen einer Solvathülle schließen. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Perchloration. Der aus den Gitterabständen zahlreicher Perchlorate gemittelte Radius von 2,34 bis 2,43 Å[23] stimmt ausgezeichnet mit dem *Stokes*schen Radius in $POCl_3$ überein; das Ion ist entsprechend der Gültigkeit der *Walden*schen Regel nicht solvatisiert.

Dagegen sind bei den Halogenidionen die *Stokes*schen Radien in Phos-

[27] *P. Walden* und *E. J. Birr*, Z. physik. Chem. **A 153**, 48 (1931).

phoroxychlorid beträchtlich größer als die Radien nach *Goldschmidt*[22]. Man kann die Solvatationszahl aus dem Solvatationsvolumen[28]

$$V_S = \frac{4\pi}{3} (R_{st}^3 - R^3) N_L$$

berechnen, wenn man über die Raumerfüllung gewisse Annahmen macht: Als untere Grenze kann das halbe Molvolumen, also 46,5 ml[29], als obere Grenze eine kubische Packung der Atome der Lösungsmittelmolekel angenommen werden. Nimmt man hier einen mittleren Radius der Atome von 1 Å an (nach *Pauling* und *Higgins* gilt für $r_P = 1{,}10$, $r_O = 0{,}66$, $r_{Cl} = 0{,}99$[30]; in der POCl-Molekel ist P—Cl 2,0 und P—O 1,45[31–33]), so ergeben sich Solvatationszahlen zwischen 1 und 2 für das Bromid- und Jodidion. und von 0,5 bis 1 für das Chloridion. Während beim Bromid- und Jodidion eine chemische Solvatation, möglicherweise sogar Solvolyse, schon an der Farbe der Lösungen erkennbar ist (Tab. 1), sind die Verhältnisse beim Chloridion weniger übersichtlich. Einerseits haben kinetische Überlegungen bei Austauschversuchen mit markiertem Tetraäthylammoniumchlorid Hinweise für die Existenz eines $[POCl_4]^-$-Ions ergeben[34], andererseits spricht aber das Fehlen stabiler Solvate[9, 34, 34a] bei Vergleich der Solvatation von Tetraalkylammoniumionen und Chloridionen gegen das Vorhandensein einer ausgezeichneten Bindung zwischen einem Chloridion und einer $POCl_3$-Molekel[35]. Die hier ermittelte Solvatationszahl läßt diese Frage auch weiterhin offen.

Die *Bjerrum*schen Parameter

Nach *Bjerrum*[6] ist die Größe der Dissoziationskonstante durch

$$1/K = \frac{4\pi \cdot N_L}{1000} \left(\frac{z_i \cdot z_j \cdot e_0^2}{\varepsilon \cdot k \cdot T}\right)^3 \cdot Q(b) \quad \text{gegeben, wobei}$$

$$Q(b) = \int_2^b e^y \cdot y^{-4}\, dy, \quad y = \frac{z_i \cdot z_j \cdot e_0^2}{\varepsilon \cdot k \cdot T \cdot r} \quad \text{und}$$

$$b = \frac{|z_i \cdot z_j| \cdot e_0^2}{\varepsilon \cdot k \cdot T \cdot a} \quad \text{ist.}$$

---

[28] *H. Ulich*, in Hand- u. Jahrb. chem. Phys. **6**, II, S. 189.
[29] *V. Gutmann*, Mh. Chem. **83**, 164 (1952).
[30] *D'Ans-Lax*, Taschenb. f. Chem. u. Phys. **1943**, S. 187.
[31] *G. R. Badgley* und *R. L. Livingston*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 261 (1954).
[32] *Q. Williams, J. Sheridan* und *W. Gordy*, J. Chem. Physics **20**, 164 (1952).
[33] *L. O. Brockway* und *J. Y. Beach*, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 1836 (1938).
[34] *J. Lewis* und *D. B. Sowerby*, J. Chem. Soc. [London] **1957**, 336.
[34a] *M. Agermann, L. H. Andersson, I. Lindqvist* und *M. Zackrisson*, Acta Chem. Scand. **12**, 477 (1958).
[35] *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Z. anorg. allg. Chem. **298**, 121 (1959).

Im selben Lösungsmittel ist daher der „kleinste Ionenabstand" a allein für die Größe der Dissoziationskonstante des assoziierten Ionenpaares verantwortlich. Mit $\varepsilon = 13{,}9$[36] wird

$$Q(b) = \frac{1}{421 \cdot K} \quad \text{und} \quad a = 3{,}75 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{1}{b},$$

wenn man b mittels $\log Q\,(b)$ der Tabelle von *Fuoss*[8] entnimmt. In Tab. 6 sind die Werte für a eingetragen; sie bewegen sich in den erwarteten Größenordnungen von 4 bis 6 Å, nur beim Tetraäthylammoniumjodid ist der Wert von 8,73 auffallend hoch.

Tabelle 6. Berechnung der *Bjerrum*schen Parameter aus den Dissoziationskonstanten und Vergleich mit den Summen der *Stokes*chen Radien

Substanz	K	$Q(b)$	$\log Q(b)$	b	a	ΣR_{st}
$(C_2H_5)_4NCl$	$7{,}14 \cdot 10^{-4}$	3,32	+ 0,521	9,30	4,03	5,44
$(C_3H_7)_4NCl$	$1{,}30 \cdot 10^{-3}$	1,83	+ 0,262	7,72	4,86	6,59
$(C_4H_9)_4NCl$	$2{,}12 \cdot 10^{-3}$	1,12	+ 0,049	6,20	6,05	7,56
$(C_2H_5)_4NBr$	$1{,}89 \cdot 10^{-3}$	1,26	+ 0,100	6,60	5,69	5,84
$(C_2H_5)_4NJ$	$3{,}89 \cdot 10^{-3}$	0,61	− 0,215	4,30	8,73	6,02
$(C_2H_5)_4NClO_4$	$6{,}07 \cdot 10^{-4}$	3,91	+ 0,592	9,70	3,87	5,41

Zusammenhänge zwischen a und R_{st}

Allerdings geben die Parameter a den Abstand zwischen den Ladungsschwerpunkten nicht richtig wieder. Systematische Untersuchungen haben gezeigt, daß a nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Dielektrizitätskonstante und außerdem von den chemischen Eigenschaften des Lösungsmittels abhängt[37]. Mißt man aber stets in ein und demselben Lösungsmittel bei konstanter Temperatur, so bleiben diese Einflüsse konstant, und der aus den experimentell ermittelten Dissoziationskonstanten berechnete a-Parameter sollte proportional der Summe der Ionenradien sein, etwa

$$a = c_1\,(R_+ + R_-), \tag{5}$$

sofern es sich um ein reines elektrostatisches Assoziationsgleichgewicht handelt. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den *Stokes*chen Radien; hier wirkt wegen der ähnlichen Dimensionen von Ion und Lösungsmittelmolekel wahrscheinlich eine um einen Faktor c_2 kleinere Reibungskraft,

[36] *H. Schlundt*, J. Physic. Chem. **5**, 515 (1901).
[37] *C. A. Kraus*, J. Physic. Chem. **60**, 129 (1956).

als es dem *Stokes*chen Gesetz entsprechen würde[38]; die gewonnenen Werte sind also zu klein. Allgemein kann man schreiben, daß

$$R_{\mathrm{St}} = c_2 \cdot R, \tag{6}$$

wobei c_2 selbst von R abhängig ist[24], näherungsweise aber als konstant angesehen werden soll. Eliminiert man R, so sollte der *Bjerrum*sche Parameter

$$a = c \cdot \Sigma R_{\mathrm{st}} \tag{7}$$

eine näherungsweise lineare Funktion der Summe der *Stokes*chen Radien sein, die durch den Koordinatenursprung geht.

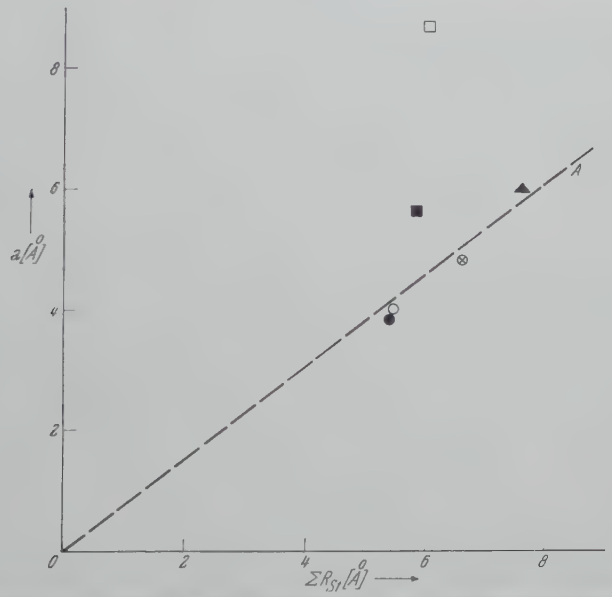


Abb. 6. Abhängigkeit des *Bjerrum*schen Parameters a von der Summe der *Stokes*chen Radien R_{st}; Punktsymbole wie in Abb. 1

Trägt man die berechneten Werte von a und ΣR_{st} gegeneinander auf (Abb. 6), so bietet sich ein der Abb. 4 analoges Bild; wieder liegen die Punkte für R_4NCl und $(C_2H_5)_4ClO_4$ und die für $(C_2H_5)_4NCl$, $(C_2H_5)_4NBr$, $(C_2H_5)_4NJ$ und $(C_2H_5)_4NClO_4$ auf zwei verschiedenen Kurven. Jetzt allerdings läßt sich ohne weiteres entscheiden, welche die gesuchte Beziehung ist. Die Tetraalkylammoniumchloride liegen näherungsweise auf einer Geraden, die durch den Ursprung geht und eine Steigung von etwa 0,75 aufweist, in Übereinstimmung mit der Forderung von Gleichung (7).

[38] *A. Eucken*, Z. Elektrochem. **52**, 6 (1948).

Legt man dagegen die andere Gerade, so schneidet diese die Abszisse bei $R_{st} = 5$ für $a = 0$, und die Ordinate bei etwa $a = 25$ Å für $R_{st} = 0$, also bei physikalisch sinnlosen Werten. Man muß daher annehmen, daß das Abweichen von Bromid und Jodid auf Solvolyse zurückzuführen ist; in diesem Falle könnte eine Freisetzung von Chloridionen zu Leitfähigkeitserhöhung (und dadurch zu kleinen Werten für R_{st}) und die Überlagerung eines chemischen Gleichgewichtes zur Verfälschung des Wertes für a führen. Für eine solche Reaktion spricht auch schon die Farbe der Lösung; auch wurde ein analoger Austausch zwischen $POCl_3$ und NH_4F bereits früher beobachtet[39]. Die gesuchte Beziehung zwischen a und R_{st} ist also durch

$$a \sim 0{,}75\ (R_{st}^{+} + R_{st}^{-}) \tag{8}$$

gegeben. Die a-Parameter bleiben etwa um ein Viertel hinter den *Stoke*schen Radien zurück.

Nachdem die Entscheidung grundsätzlich zugunsten von Kurve A in Abb. 4 und 6 gefallen ist, ist es aus praktischen Gründen vorteilhaft, zu der Beziehung zwischen $\log K$ und $1/\Lambda_0$ zurückzukehren, zu Werten also, die unmittelbar aus der *Fuoss*-Extrapolation der Leitfähigkeiten[12] errechenbar sind. Diese Beziehung $\dfrac{1}{l_+ + l_-} = f(a)$ anstatt $\dfrac{1}{l_+} + \dfrac{1}{l_-} = f(a)$ ist zwar grundsätzlich nicht exakt, denn sie ersetzt die Summe von Reziprokwerten durch den Reziprokwert der Summe; bei Ionen ähnlicher Größe spielt das aber im Rahmen der hier angestrebten und erreichbaren Genauigkeit keine Rolle. Die gesuchte Beziehung ist hier also durch die Näherung

$$\log K \sim -5{,}2 + \frac{1{,}1}{\Lambda_0} \cdot 10^2 \tag{9}$$

gegeben.

[39] *C. J. Wilkins*, J. Chem. Soc. [London] **1951**, 2726.

Das Solvosystem Phosphoroxychlorid, 13. Mitt.:[1]

Spektrophotometrische Untersuchungen im System $FeCl_3$-$POCl_3$

Von

V. Gutmann und M. Baaz

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 14. Januar 1959)

Aus dem Vergleich der UV-Absorptionsspektren von verd. Phosphoroxychlorid-Lösungen von Eisen(III)-chlorid allein und von Eisen(III)-chlorid neben Tetraäthylammoniumchlorid in Phosphoroxychlorid mit dem Spektrum des $[FeCl_4]^-$-Ions folgt, daß $FeCl_3$ in beiden Fällen als $[FeCl_4]^-$-Ion vorliegt. Außerdem wurde die Eigenabsorption des Phosphoroxychlorids untersucht.

1. Einleitung

Eisen(III)-chlorid löst sich bis etwa 1 Mol/l in Phosphoroxychlorid. Die hochkonzentrierten Lösungen sind rot- bis schwarzbraun, im Auflicht grün; mit der Zeit tritt Aufhellung ein, doch bleiben die Lösungen auch nach monatelangem Stehen rot. Verdünnt man diese Lösungen, so tritt neben Aufhellung Farberhöhung nach Gelb ein.

Bei Zugabe von Tetraäthylammoniumchlorid schlägt die Farbe der roten Lösung am Äquivalenzpunkt (Molverhältnis 1:1) ebenfalls auf Gelb um; setzt man Eisenchloridlösung zu einer Tetraäthylammoniumchloridlösung zu, so kann man den Äquivalenzpunkt sogar auf einige Prozente genau am Farbumschlag gelb — rot erkennen, wenn die Konzentration der Lösungen $c > 10^{-2}$ Mol/l ist. Umgekehrt nimmt die gelbe Lösung des Eisen(III)-chlorids in Gegenwart von Tetraäthylammoniumchlorid

[1] 12. Mitt.: *M. Baaz* und *V. Gutmann*, Mh. Chem. **90**, 256 (1959).

Tabelle 1. Änderung der Farbe von Eisen(III)-chloridlösungen in Phosphoroxychlorid beim Verdünnen (Schichtdicke etwa 5 cm)

Konzentration Mol/l	Farbe
$3 \cdot 10^{-1}$	dunkelbraun
$1 \cdot 10^{-1}$	dunkelrot
$1 \cdot 10^{-2}$	hellrot bis orange
$1 \cdot 10^{-3}$	gelb
$1 \cdot 10^{-4}$	grüngelb
$1 \cdot 10^{-5}$	farblos

wieder die ursprüngliche rote Farbe an, wenn man die Lösung eines starken Chloridionenakzeptors, z. B. Antimon(V)-chlorid, zusetzt.

Diese Beobachtungen legen den Schluß nahe, daß zumindest in den gelben, neutralisierten Eisen(III)-chlorid-Lösungen Tetrachloroferrat-(III)-Komplexe vorliegen, die durch die Chloridionen des Tetraäthylammoniumchlorids gebildet werden, entsprechend

$$\underset{\text{rot}}{(FeCl_3)_{solv.}} + Cl^- \rightleftharpoons \underset{\text{gelb}}{FeCl_4^-}$$

Der Verbrauch der Chloridionen durch einen anderen Akzeptor führt wieder zur Rückbildung des roten Komplexes. Da das Absorptionsspektrum des $FeCl_4^-$-Ions bereits einigermaßen bekannt ist[2], kann die Identifizierung auf spektrophotometrischem Wege erfolgen. Gleichzeitig soll hier auch die Eigenabsorption des Phosphoroxychlorids untersucht werden.

2. Experimentelles

Das Arbeiten unter Luftabschluß ist hier ebenso wichtig wie bei den Leitfähigkeitsmessungen[3], da die durch Feuchtigkeit entstehenden Hydrolysenprodukte des Phosphoroxychlorids Chloridionendonoren sind[3]. In den hoch verdünnten Bereichen kann das zu vollständiger Verfälschung der Ergebnisse führen.

Eisen(III)-chlorid „Schuchardt 99% Fe" wurde im Chlorstrom resublimiert.

Die Reinigung von Tetraäthylammoniumchlorid und Phosphoroxychlorid wurde bereits früher diskutiert[3].

Die Darstellung der Lösungen wurde in der früher[3] für konduktometrische Verdünnungsreihen beschriebenen Anordnung durchgeführt. Bis zur Erreichung der gewünschten Konzentration wurde, wie dort beschrieben, vorgegangen. Von dieser Lösung muß ein Teil in den Abfallkolben abgedrückt werden, um das Kapillarsystem von den Resten der vorhergehenden Lösungen zu reinigen. Erst dann wird die Spinne gedreht und der Rest in den vorbereiteten reinen Kolben abgelassen.

Das Füllen der Küvetten erfolgte aus diesem Kolben in der mit trockenem N_2 bespülten Trockenkammer. Die Küvetten bestanden aus Quarz und waren mit Schliffstopfen verschließbar.

[2] *H. L. Friedman*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5 (1952).
[3] *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Mh. Chem. **90**, 239 (1959).

Die Messungen wurden an einem Beckmann DU-Gerät mit Photomultiplikator durchgeführt, für dessen Überlassung wir Herrn Prof. Dr. *K. Peters* aufrichtig danken.

3. Die Ergebnisse

Abb. 1 zeigt die Durchlässigkeit des Phosphoroxychlorids. Die Absorption beginnt bei 280 mμ und ist bei 250 mμ praktisch vollständig. Im längerwelligen Bereich finden sich nur zwei Banden bei 310 mμ und 360 mμ. Absorptionsmessungen sind daher in Phosphoroxychloridlösungen bis etwa 260 mμ möglich.

Die Extinktionskurven für Phosphoroxychloridlösungen von Eisen-(III)-chlorid allein ($c = 2{,}84 \cdot 10^{-4}$; Kurve 5), von Eisen(III)-chlorid neben einem Äquivalent Tetraäthylammoniumchlorid ($c = 1{,}48 \cdot 10^{-4}$;

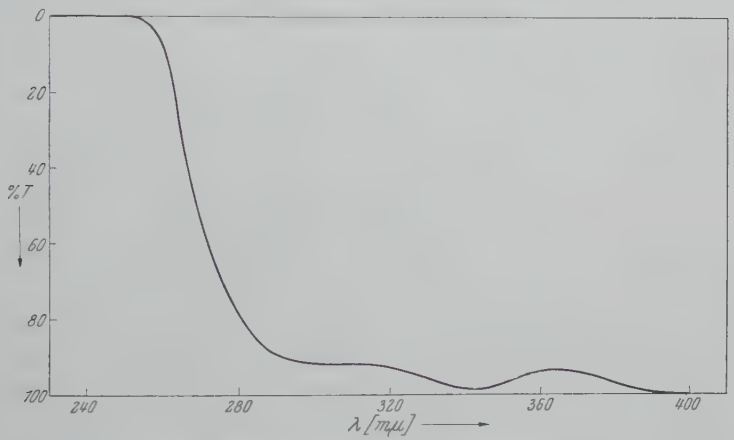


Abb. 1. Eigenabsorption des Phosphoroxychlorids

Kurve 3) sind in Abb. 2 eingetragen. Sie stimmen weitgehend überein. Zum Vergleich ist eine eigene Messung an Eisen(III)-chlorid in konzentrierter Salzsäure von $d = 1{,}19$ (Kurve 2), in Übereinstimmung mit den Literaturangaben[2, 4], sowie die Extinktionskurven von $KFeCl_4$ in Äther (Kurve 6), von $KFeCl_4$ in Äthylenbromid (Kurve 1) und von $HFeCl_4 \cdot 4{,}5\ H_2O$ in Äther (Kurve 4) nach den Messungen von *Friedman*[2] dazugezeichnet. Letztere wurden zusammen mit Reflexionsmessungen an festem $KFeCl_4$ und Absorptionsmessungen von $FeCl_3$ in 11 n und 16 n Salzsäure durchgeführt, um die Existenz des $FeCl_4^-$-Ions nachzuweisen und dessen Spektrum festzulegen. Der Vergleich dieser sechs Kurven zeigt gute Übereinstimmung: das gilt interessanterweise besonders für die beiden Phosphoroxychloridlösungen und die Lösung von

[4] *A. v. Kiss, J. Ábrahám* und *J. Hegedüs*, Z. anorg. allg. Chem. **244**, 98 (1940).

$HFeCl_4 \cdot 4{,}5\ H_2O$ in Äther (3, 4, 5) einerseits, und die Eisenchloridlösung in konzentrierter Salzsäure sowie $KFeCl_4$ in Äthylenbromid und Äther

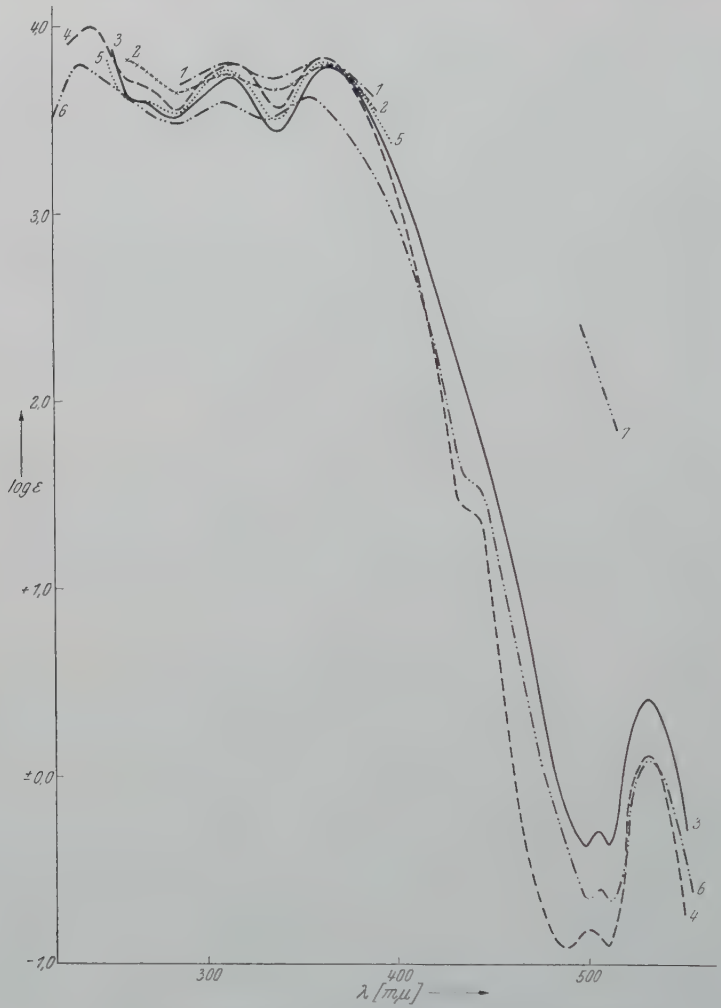


Abb. 2. Absorptionsspektren verschiedener Eisen(III)chloridlösungen

Kurve 1	— · — · —	$KFeCl_4$ in Äthylenbromid
Kurve 2	× — × —	$FeCl_3$ in konz. HCl (d = 1,19)
Kurve 3	————	$FeCl_3 + (C_2H_5)_4NCl$ in $POCl_3$
Kurve 4	— — — —	$HFeCl_4 \cdot 4{,}5\ H_2O$ in Äther
Kurve 5	·····	$FeCl_3$ in $POCl_3$
Kurve 6	— ·· — ··	$KFeCl_4$ in Äther
Kurve 7	— ··· — ···	$FeCl_3$ in $POCl_3$ $c \sim 10^{-3}$ Mol/l (Absorptionskante)

andererseits (1, 2, 6). Allerdings gehen die bisher durchgeführten Messungen in $POCl_3$ nicht sehr weit ins sichtbare Gebiet und sind dort auch

weniger genau als im ultravioletten Bereich. Vorbehaltlich einer eingehenden Überprüfung der Verhältnisse im sichtbaren Gebiet kann aber jetzt schon mit Sicherheit gesagt werden, daß sowohl in den mit Tetraäthylammoniumchlorid neutralisierten als auch in den hochverdünnten reinen Eisen(III)chloridlösungen $[FeCl_4]$-Komplexe die Lichtabsorption bestimmen. Bei der stark rot verschobenen Absorption der nicht neutralisierten konzentrierten Eisen(III)-chloridlösungen (in Abb. 2 sind als Kurve 7 ein paar Punkte der Bandenkante einer etwa 10^{-2} molaren Lösung eingetragen) bedeutet das, daß praktisch alles Eisen als $[FeCl_4]$ vorliegt.

Für die $FeCl_3$ – $(C_2H_5)_4NCl$-Lösungen ist das nicht weiter überraschend: die eine Substanz gehört zu den stärksten Chloridionenakzeptoren, die andere zu den stärksten Chloridionendonoren, die bisher potentiometrisch untersucht worden sind[5, 6]. Interessant ist aber die Tatsache, daß auch in den hochverdünnten Eisen(III)-chloridlösungen vorwiegend $[FeCl_4]$-Ionen vorliegen. Sieht man von der Möglichkeit ab, daß eine systematische Verunreinigung des Lösungsmittels mit einem Chloridionendonor für die Bildung dieser Ionen maßgeblich ist[3], so muß man die Erscheinung durch die Reaktion

$$FeCl_3 + POCl_3 \rightleftharpoons FeCl_4^- + POCl_2^+$$

deuten. Es ist das neben potentiometrischen[5, 6] und radiochemischen[7, 8] Untersuchungen einer der wenigen konkreten Hinweise auf die Existenz des bisher noch hypothetischen und vermutlich solvatisierten $POCl_2^+$-Ions in den Lösungen und für das Bestehen einer Eigendissoziation des Solvens.

Für Aussagen über die Natur der roten Körper in den konzentrierten Lösungen gibt es derzeit nur wenige Anhaltspunkte. Es könnte sich dabei entweder um sauerstoffkoordinierte $POCl_3$-Komplexe wie $Cl_3FeOPCl_3$ oder um chlorkoordinierte Assoziationskomplexe des $FeCl_3$ selbst, etwa $[(FeCl_3)_nCl]^-$, handeln[9, 10]. Auch über die rote Verbindung $2\,FeCl_3 \cdot 3\,POCl_3$, das gelbe $FeCl_3 \cdot POCl_3$[11] und die braunen amorphen Rückstände, die sich bei scharfem Abpumpen frisch bereiteter Eisen(III)-chloridlösungen darstellen lassen, ist noch nichts bekannt. Diese Fragen sollen Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

---

[5] *V. Gutmann* und *F. Mairinger*, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 279 (1957).
[6] *V. Gutmann* und *F. Mairinger*, Mh. Chem. **89**, 724 (1958).
[7] *J. Lewis* und *D. B. Sowerby*, J. chem. Soc. [London] **1957**, 336.
[8] *B. J. Masters*, *N. D. Potter*, *D. R. Asher* und *T. H. Norris*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4252 (1956).
[9] *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Z. anorg. allg. Chem. **298**, 121 (1959).
[10] *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Angew. Chem. **71**, 57 (1959).
[11] *V. V. Dadape* und *M. R. A. Rao*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 6192 (1955).

Leitfähigkeitsmessungen in Phosphoroxychlorid, 3. Mitt.:* Triäthylamin[1]

Von

M. Baaz und **V. Gutmann**

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Januar 1959)

Am Beispiel des Triäthylamins wird das Leitfähigkeitsverhalten eines gekoppelten Dissoziationsgleichgewichtes mit nichtleitender Zwischenstufe ($A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C^+ + D^-$) untersucht.

Die Leitfähigkeitsmessungen, die bisher im Rahmen dieser Reihe in Phosphoroxychlorid durchgeführt wurden, beschränkten sich auf typische Ionenverbindungen[1, 2]; es ergab sich eine strenge Gültigkeit der Vorstellungen von *Bjerrum*, *Fuoss* und *Kraus*[3–5]. Im folgenden wird das Verhalten eines „potentiellen Elektrolyten" an einem möglichst einfachen und übersichtlichen Fall beschrieben.

Die Auswahl der Modellsubstanz war von folgenden Überlegungen bestimmt:

1. Eine Reaktion mit Phosphoroxychlorid erfolgt sowohl bei Elektronenpaardonoren als auch bei Elektronenpaarakzeptoren. Bei letzteren kann aber grundsätzlich sowohl Sauerstoff- als auch Cl^--Koordination zu Ionenbildung führen[6–8],

* Zugleich 14. Mitteilung der Reihe: „Das Solvosystem Phosphoroxychlorid".

[1] 2. Mitt.: *M. Baaz* und *V. Gutmann*, Mh. Chem. **90**, 256 (1959).

[2] *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Mh. Chem. **90**, 239 (1959).

[3] *N. Bjerrum*, Kgl. Dansk Vidensk. Midd. **7**, 9 (1926).

[4] *R. M. Fuoss* und *C. A. Kraus*, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 476 (1933).

[5] *R. M. Fuoss* und *C. A. Kraus*, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 1018 (1933).

[6] *I. Lindqvist*, Acta chem. Scand. **12**, 135 (1958).

[7] *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Z. anorg. allg. Chem. **298**, 121 (1959).

[8] *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Angew. Chem., **71**, 57 (1959).

$$A + POCl_3 \rightleftharpoons ACl^- + POCl_2^+$$
$$ACl + POCl_3 \rightleftharpoons AOPCl_3^+ + Cl^-$$

so daß die Verhältnisse unübersichtlich sind. Dagegen steht einem Donor nur die Reaktion

$$D + POCl_3 \rightleftharpoons DPOCl_2^+ + Cl^- \qquad (1)$$

zur Verfügung. Äther und aromatische Amine sind als relativ schwache, Carbeniate als sehr starke Donoren bekannt. Für die Untersuchung eines solchen Gleichgewichtes durch Leitfähigkeitsmessungen sollten sich aliphatische Amine gut eignen.

2. Nebenreaktionen lassen sich durch Trisubstitution weitgehend ausschalten; eine Crackung der C—N-Bindung findet bei Zimmertemperatur auch in Phosphoroxychlorid nicht statt.

3. Um die Ergebnisse gut mit dem Verhalten der bisher untersuchten Ionenverbindungen vergleichen zu können[1, 2], sollten die erwarteten positiven Ionen weitgehend kugelförmig und in der Größe dem Tetraäthylammonium ähnlich sein; das ist für das $[(C_2H_5)_3NPOCl_2]^+$-Ion gut erfüllt.

Trotzdem ist es grundsätzlich möglich, daß neben der erwarteten Reaktion

$$(C_2H_5)_3N + POCl_3 \rightleftharpoons [(C_2H_5)_3NPOCl_2]^+ + Cl^- \qquad (2)$$

auch Kondensationen entsprechend

$$2\,(C_2H_5)_3N + POCl_3 \rightleftharpoons [[(C_2H_5)_3N]_2 \cdot POCl]^{2+} + 2\,Cl^- \qquad (3)$$

und

$$3\,(C_2H_5)_3N + POCl_3 \rightleftharpoons [[(C_2H_5)_3N]_3PO]^{3+} + 3\,Cl^- \qquad (4)$$

stattfinden. Diese sollten zwar aus sterischen Gründen und besonders in verdünnten Lösungen wegen der Massenwirkung gegenüber (2) stark benachteiligt sein; eine endgültige Entscheidung ist aber erst durch die experimentellen Ergebnisse zu erwarten.

Triäthylamin „Schuchardt reinst wasserfrei" wurde nochmals über K_2CO_3 destilliert und die bei 89—90° C übergehende Fraktion verwendet. Die Reinigung des *Phosphoroxychlorids* und die Durchführung der *Messung* erfolgte wie früher angegeben[2].

Ergebnisse

In Abb. 1 sind die molaren Leitfähigkeiten des Triäthylamins (A) mit denen des Tetraäthylammoniumchlorids (B) und dessen *Debye-Hückel-Onsager*-Grenztangente (C)[9] verglichen. Erstere sind viel kleiner; die Kurve ist stark gekrümmt und zeigt auch bei sehr kleinen Konzen-

[9] *P. Debye* und *G. Hückel*, Phys. Z. **24**, 311 (1923); *L. Onsager*, Phys. Z. **27**, 388 (1926).

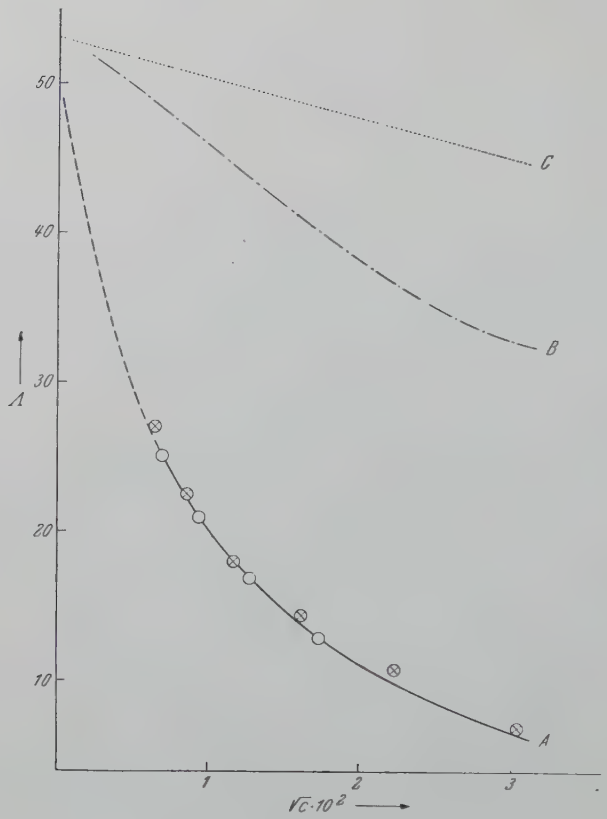


Abb. 1. Abhängigkeit Λ von $\sqrt{c}$
A $(C_2H_5)_3N$; ○, ⊗ zwei verschiedene Meßreihen
B $(C_2H_5)_4NCl$ — · — · — (experimentell)
C *Debye-Hückel-Onsager*-Grenztangente für $(C_2H_5)_4NCl$

Tabelle 1: Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen

$-\log c$	$\sqrt{c}\cdot 10^3$	Λ	log Λ	$F(z)$	$f_\pm$	α	$F(z)/\Lambda$	$\frac{f_\pm^2 \cdot \Lambda \cdot c}{F(z)}$
2,745	4,24	5,2	0,716	0,926	0,800	0,108	1780	64,5
3,034	3,04	7,9	0,898	0,935	0,824	0,163	1182	53,3
3,302	2,23	10,7	1,029	0,945	0,846	0,218	843	40,3
3,523	1,73	12,9	1,111	0,953	0,871	0,248	739	30,8
3,585	1,61	14,4	1,156	0,954	0,869	0,290	662	29,5
3,795	1,26	16,9	1,227	0,961	0,885	0,338	569	21,9
3,862	1,17	18,0	1,225	0,964	0,893	0,359	535	20,4
4,058	0,93	21,0	1,322	0,968	0,908	0,416	461	15,5
4,142	0,85	22,4	1,350	0,970	0,911	0,444	432	14,0
4,322	0,69	25,0	1,398	0,974	0,924	0,493	389	10,5
4,389	0,64	27,0	1,432	0,975	0,927	0,533	361	9,8

trationen keinen Ansatz zu einem linearen Verlauf, wie es bei (B) der Fall ist. Daher läßt sich Λ_0 aus diesem Diagramm nur ganz grob zu 45

Abb. 2. Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen nach *Fuoss*; Bezeichnung wie Abb. 1

bis 55 abschätzen. Abb. 2 zeigt die Extrapolation nach *Fuoss*[10]. Die geforderte Linearität der Funktion $\frac{F(z)}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0^2 \cdot K'} \cdot \frac{f_\pm^2 \cdot \Lambda \cdot c}{F(z)} + \frac{1}{\Lambda_0}$ ist gut erfüllt; die Auswertung ergibt eine Steigung von 16,4 und den Ordinatenabschnitt von $(206 \pm 5) \cdot 10^{-4}$ und damit $\Lambda_0 = 48{,}5 \pm 1$ und $K' = 2{,}6 \cdot 10^{-5}$. Schließlich zeigt auch die Änderung von $\log \Lambda$ mit

[10] *R. M. Fuoss*, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 488 (1935).

log c ein dem Tetraäthylammoniumchlorid in konzentrierten Lösungen[2] analoges Verhalten (Abb. 3). Der letzte Teil der gekrümmten Kurve und der Übergang zu linearem Verlauf ist durch die Meßpunkte festgelegt; auch ohne Kenntnis des Grenzwertes Λ_0 aus den Λ—$\sqrt{c}$ oder *Fuoss*[10]-Diagrammen kann man mit der Krümmung der Kurve den Wert der Horizontaltangente log Λ_0 zu etwa 1,7 abschätzen. Mit dem Ordinatenabschnitt des verlängerten Linearteils der Kurve bei einer Steigung von $-\frac{1}{2}$, nämlich $-0{,}65$, folgt dann ein Wert für K' zu $2 \cdot 10^{-5}$, in Übereinstimmung mit den nach Abb. 2 ermittelten Werten. Der vernachlässigte Faktor $\frac{f\Lambda}{f_\pm} f_{\text{paar}}^{\frac{1}{2}} (1-d)^{\frac{1}{2}}$ ist hier etwa 0,8.

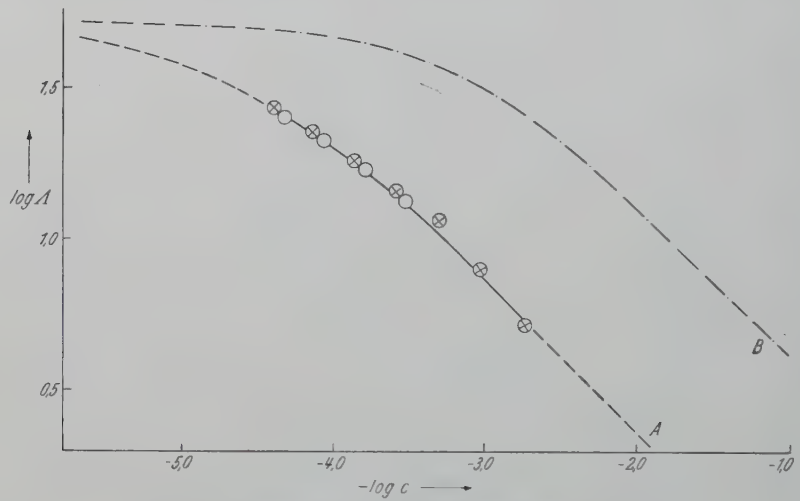


Abb. 3. Abhängigkeit log Λ von log c; Bezeichnung wie Abb. 1

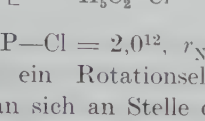
Diskussion

Eine Auswertung der Ergebnisse kann erst erfolgen, wenn geklärt ist, wie sich das Gleichgewicht qualitativ aus chemischen und elektrostatischen Anteilen zusammensetzt.

1. Die Tatsache, daß die *Fuoss*-Funktion[10] in dem vorgeschriebenen Bereich $c < 7 \cdot 10^{-4}$ Mol/l gilt, zeigt, daß das Gleichgewicht die Formalstruktur $A \rightleftharpoons B^{n+} + C^{n-}$ besitzt, wobei B und C beliebig, aber gleich geladene Ionen sein müssen. Die Gleichgewichte (3) und (4) können also nicht ins Gewicht fallen.

2. Aus der Grenzleitfähigkeit $\Lambda_0 = 48{,}5 \pm 1$ läßt sich mit Hilfe von

$l_{0(Cl^-)} = 29$[1] die Beweglichkeit des positiven Ions zu $19{,}5 \pm 1$ und damit der *Stokes*che Radius zu $3{,}6 \pm 0{,}2$ Å berechnen[11]. Ermittelt man die Dimension des Ions



aus $R_{st[(C_2H_5)_3N]^+} = 3{,}0$[1], P—Cl = 2,0[12], $r_N = 0{,}7$, $r_P = 1{,}1$ und $r_{Cl} = 1{,}0$[13] so ergibt sich ein Rotationsellipsoid mit $a \sim 4{,}0$ Å und $b \sim c \sim 3{,}0$ Å. Denkt man sich an Stelle des Ellipsoids eine Kugel mit dem Radius $\frac{a+b+c}{3}$, so erhält man etwa die experimentell ermittelten Dimensionen. Die Ionen $[[(C_2H_5)_3N]_2POCl]^{2+}$ und $[[(C_2H_5)_3N]_3PO]^{3+}$ sollten ganz andere *Stokes*che Radien geben; auch das beweist das Fehlen der Gleichgewichte (3) und (4).

3. Der chemische Teil der Reaktion ist daher als Reaktion (2) festgelegt; es wäre aber denkbar, daß die Reaktion sofort beim Auflösen quantitativ abläuft und der Gang der Leitfähigkeit mit der Konzentration nur durch ein Ionenpaargleichgewicht verursacht wird.

$$(R_3NPOCl_2^+Cl^-) \rightleftharpoons R_3NPOCl_2^+ + Cl^- \qquad (5)$$

Dann müßte K' (Gl. 10) aber entsprechend der Beziehung zwischen Λ_0 und $\log K$[1] und dem Wert von $\Lambda_0 = 48{,}5$ einen Wert haben, der zwischen dem von Tetraäthylammonium- und Tetrapropylammoniumchlorid (7 und $13 \cdot 10^{-4}$)[1] liegt; tatsächlich ist K' aber um 2 Zehnerpotenzen kleiner. Ebenso beträgt der aus K' ermittelte *Bjerrum*sche Parameter[3, 5] ($a = 2$ Å) statt $^3/_4$ nur $^1/_3$ der Summe der *Stokes*chen Radien[1]. Eine derartige Abweichung kann nur durch Überlagerung eines chemischen Gleichgewichtes bedingt sein.

4. Auch das andere Extrem, ein chemisches Gleichgewicht ohne überlagerte *Bjerrum*sche Assoziation, kann nicht in Betracht gezogen werden. Die zahlreichen Untersuchungen in Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante[14], zuletzt in Phosphoroxychlorid, haben gezeigt, daß die *Bjerrum*sche Konstante kein empirischer Faktor mit beschränkter individueller Gültigkeit ist, sondern entsprechend der Theorie[3, 5] die

[11] *H. Ulich*, Z. Elektrochemie **36**, 505 (1930).

[12] *G. R. Badgley* und *R. L. Livingston*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 261 (1954); *G. Williams*, *J. Sheridan* und *W. Gordy*, J. Chem. Physics **20**, 164 (1952); *L. O. Brockway* und *J. Y. Beach*, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 1836 (1938).

[13] Kovalente Atomradien nach *Pauling* und *Huggins*, ref. in *D'Ans* und *Lax*, Taschenb. f. Chem. u. Phys. 1943, 187.

[14] *C. A. Kraus*, J. Phys. Chem. **60**, 129 (1956).

Funktion eines definierten und unabhängig von der Natur der Ionen reproduzierbaren thermodynamischen Zustandes, der qualitativ durch die Existenz, quantitativ durch die Dimension der Ionen bestimmt ist. Es muß also gleichgültig sein, auf welchem Wege dieser Zustand erreicht wird, d. h. ob die Ionen durch einen Lösungsvorgang oder eine chemische Umsetzung mit dem Lösungsmittel entstehen; letzten Endes kann man ja auch den physikalischen Solvatationsvorgang, der die Energie zur Auflösung des Ionengitters aufbringt, als eine solche „chemische" Reaktion auffassen. Da die Lösungen des Triäthylamins hohe Leitfähigkeiten zeigen, also Ionen vorliegen, folgt notwendig die Existenz eines *Bjerrum*schen Gleichgewichtes.

Entsprechend diesen Überlegungen muß die Gesamtreaktion als

$$Et_3N + POCl_3 \rightleftharpoons (Et_3NPOCl_2^+ \cdot Cl^-) \rightleftharpoons Et_3NPOCl_2^+ + Cl^- \qquad (6)$$

aufgefaßt werden. Die Konstanten der Gesamt- und Teilreaktionen sind durch

Ionisation: $$K_{Ion} = \frac{[Et_3NPOCl_2^+Cl^-]}{[Et_3N]} \qquad (7)$$

Dissoziation: $$K_{Diss} = \frac{[Et_3NPOCl_2^+]\,[Cl^-]}{[Et_3NPOCl_2^+ \cdot Cl^-]} \qquad (8)$$

Gesamtreaktion: $$K_{ges} = \frac{[Et_3NPOCl_2^+] \cdot [Cl^-]}{[Et_3N]} = K_{Ion} \cdot K_{Diss} \qquad (9)$$

gegeben. Keine dieser Konstanten ist allerdings der Leitfähigkeitsmessung direkt zugänglich; diese liefert nur die Bilanz des transportierenden und des nicht transportierenden Anteils der Substanz, nämlich

$$K' = \frac{[Et_3NPOCl_2^+] \cdot [Cl^-]}{[Et_3N] + [Et_3NPOCl_2^+Cl^-]}. \qquad (10)$$

Eliminiert man $[Et_3N]$ und $[Et_3NPOCl_2^+ \cdot Cl^-]$ mit (7), (8), (9), so wird

$$K_{ges} = \frac{1}{\frac{1}{K'} - \frac{1}{K_{Diss}}} \qquad (11)$$

und

$$K_{Ion} = \frac{1}{\frac{K_{Diss}}{K'} - 1}. \qquad (12)$$

K_{Diss} berechnet sich aus

$$\log K = -5{,}2 + 1{,}1 \cdot 10^2 \cdot \frac{1}{\Lambda_0}^1 \qquad (13)$$

zu $1{,}2 \cdot 10^{-3}$; mit $K' = 2{,}6 \cdot 10^{-5}$ folgt $K_{ges} = 2{,}7 \cdot 10^{-5}$ und $K_{Ion} = 2{,}3 \cdot 10^{-2}$.

In Tab. 2 sind die Werte für die Konstanten und die entsprechenden thermodynamischen Potentialdifferenzen von Triäthylamin in Phosphoroxychlorid und Wasser[15]

$$(C_2H_5)_3N + H_2O \rightleftharpoons (C_2H_5)_3NH^+ + OH^-$$

$$K_{Et_3N \text{ in } H_2O} = \frac{[Et_3NH^+]\,[OH^-]}{[Et_3N]} \qquad (14)$$

verglichen. Man sieht, daß der Wert für die Ionisation in Phosphoroxychlorid trotz der entropischen Benachteiligung einer Umlagerung gegenüber einer Dissoziation beträchtlich kleiner ist als der der Gesamtreaktion in Wasser. Aus dem Vergleich der Ionenprodukte von Phosphoroxychlorid[16] und Wasser[17] folgt, daß das $POCl_2^+$-Ion in Phosphoroxychlorid eine größere Koordinationsaffinität besitzt als das Proton in Wasser.

Tabelle 2: Reaktionskonstanten des Triäthylamins in $POCl_3$ und Wasser

Gleichgewicht	Temp. °C	K	$\Delta\mu$ [Kcal]
(10)	20	$2{,}6 \cdot 10^{-5}$	+ 6,0
(9)	20	$2{,}7 \cdot 10^{-5}$	+ 6,0
(8)	20	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	+ 3,7
(7)	20	$2{,}3 \cdot 10^{-2}$	+ 2,2
(14)	25	$4{,}4 \cdot 10^{-4}$	+ 4,5

Daneben läßt sich festlegen, daß sich der Typus des hier untersuchten Gleichgewichtes

nichtleitendes Ausgangsprodukt
⇅
nichtleitende Zwischenstufe
⇅
positives Ion + negatives Ion

gegenüber Leitfähigkeitsmessungen wie ein einfaches elektrostatisches Gleichgewicht $AB \rightleftharpoons B + C$ verhält. Es läßt sich dementsprechend durch die Linearität der *Fuoss*-Funktion[10] und die angenäherte Linearität der $\log \Lambda - \log c$-Kurve mit der Steigung $\sim -\frac{1}{2}$ bei $c \geqslant 20 \cdot K$ qualitativ identifizieren und mit Hilfe von Ordinatenabschnitt und Steigung bei der *Fuoss*-Funktion bzw. Horizontaltangente und Ordinatenabschnitt im $\log \Lambda - \log c$-Diagramm quantitativ auswerten. Dabei ist wichtig, daß mit zunehmender Konzentration die $\log \Lambda - \log c$-Kurve nicht oder nur negativ von der $(-\frac{1}{2})$-Geraden abweicht, wie es zu erwarten ist, wenn der undissoziierte Anteil eines solchen Gleichgewichtes selbst nicht leitet.

[15] *L. F. Fieser* und *M. Fieser*, Lehrb. org. Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1957, 246.

[16] *V. Gutmann* und *F. Mairinger*, unveröffentlicht.

[17] *G. Kortüm*, Lehrb. Elektrochem. 2. Aufl. (1957), S. 281.

Über einige neuartige Pyridazinabkömmlinge

Von

R. Schönbeck

Aus dem organischen Forschungslaboratorium der Österreichische Stickstoffwerke A. G., Linz a. d. Donau

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 12. Februar 1959)

Es wurde eine Reihe von Verbindungen mit ähnlichem Bau wie synthetische Pflanzenhormone hergestellt, die durchweg einen Pyridazinring und die Essigsäuregruppierung aufweisen, wobei diese Bauelemente entweder direkt am Heteroring sitzen oder über ein Sauerstoff- oder Schwefelatom mit ihm verknüpft sind.

Einleitung

Pyridazin- (bzw. Pyridazon-) Verbindungen haben zunächst keine allzu große Bedeutung erlangt, und die chemische Bearbeitung von Verbindungen mit diesem Heterocyclus war nicht sehr intensiv. In der letzten Zeit wurden jedoch einige Pyridazinderivate mit pharmakologischer bzw. physiologischer Wirksamkeit beschrieben und zusammenfassende Darstellungen veröffentlicht[1].

Wir haben bereits Ende 1954 mit Arbeiten auf diesem Gebiete begonnen und sie mit großen Unterbrechungen weitergeführt. Die erste Bearbeitung erfolgte in unserem Laboratorium durch Herrn Dr. *Lothar Holzer*. Da nun auf einem Teilgebiet der noch laufenden Arbeiten ein gewisser Abschluß erreicht ist, soll darüber berichtet werden.

Ziel unserer Arbeit war es, auf der Basis des leicht zugänglichen und in sehr guter Ausbeute erhältlichen cyclischen Maleinsäurehydrazids (im folgenden kurz Maleinhydrazid genannt) Derivate mit Chloressig-

[1] *J. Druey*, Angew. Chem. **70**, 5 (1958); hier finden sich auch weitere Literaturangaben.

säure herzustellen, die in ihrem Bau Analogien zu den Phenoxyessigsäuren darstellen und möglicherweise ähnliche Wuchsstoffeigenschaften aufweisen könnten.

Im Laufe der Arbeiten, die auch interessante chemische Zusammenhänge aufzeigten, synthetisierten wir eine Reihe von Verbindungen, die unseres Wissens bisher noch nicht beschrieben sind.

Druey und Mitarbeiter[2] haben die Reaktion von Maleinhydrazid mit Methylierungsmitteln beschrieben. Es gelang ihnen dabei, insgesamt drei Methylierungsprodukte zu gewinnen. Dabei wurden teilweise auch Umlagerungen beobachtet.

Uns interessierte nun, wie die Verhältnisse bei der Umsetzung mit Chloressigsäure liegen. In diesem Falle müßten Pyridazin-oxy-essigsäuren bzw. Pyridazon-essigsäuren gebildet werden. Die analogen Schwefelverbindungen wurden in die Untersuchung mit einbezogen.

A. Umsetzungsprodukte von Maleinhydrazid mit Chloressigsäure bzw. Chloressigsäureester

Die Reaktionen lassen sich sehr einfach in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung bewerkstelligen. Sie nehmen folgenden Verlauf (Formelschema 1).

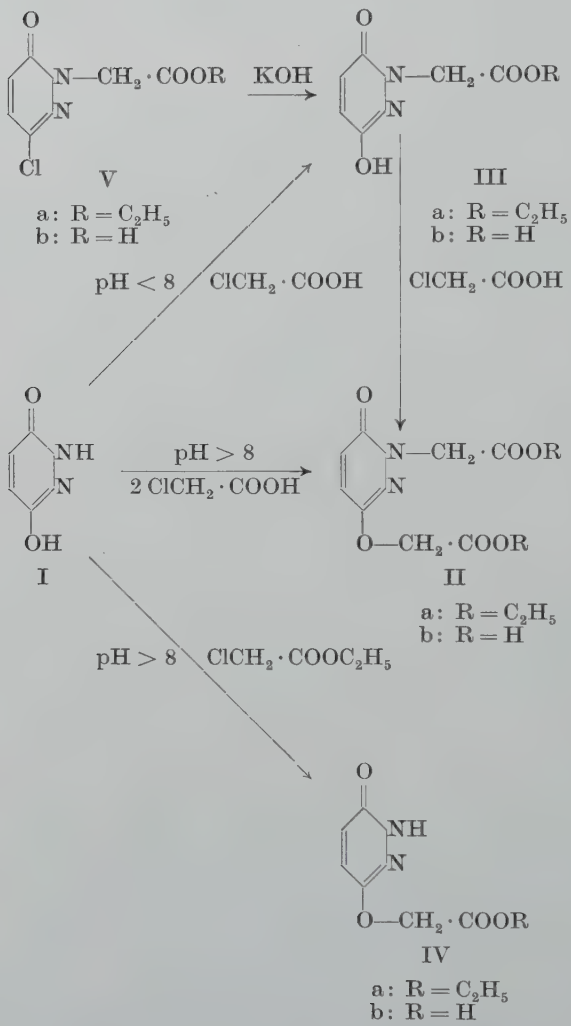
Die Struktur des cyclischen Maleinhydrazids (I) ist nach Literaturangaben eindeutig die eines 6-Hydroxypyridazons-(3). Es erscheinen daraus von vornherein die oben aufgezeigten Reaktionsweisen möglich. Überraschend ist nur die Leichtigkeit der Bildung von N-substituierten Verbindungen.

Die Struktur der Säure III b konnte chemisch durch ihre Synthese aus Maleinsäure und Hydrazinoessigsäure festgelegt werden. Daß diese Säure zweibasisch ist (Äquivalentgewicht: 85) weist ebenso auf die Formel III b, denn nur hier liegt außer der Carboxylgruppe eine OH-Gruppe vor, die wie beim Maleinhydrazid selbst als sauer angenommen werden kann. Für die einbasische Säure IV b ist nur die angegebene Struktur möglich. Auch die Dicarbonsäure II b ist in ihrer Struktur eindeutig gesichert, da sie aus Säure III b durch einfache Umsetzung mit Chloressigsäure zugänglich ist. Da diese Reaktion unter relativ milden Bedingungen verläuft, die eine Wanderung des Essigsäurerestes praktisch ausschließen, kann sie nur die beiden $—CH_2 \cdot COOH$-Reste am Stickstoff-1 und an dem an der 3-Stellung sitzenden Sauerstoff haben.

Interessant ist, daß sowohl die beiden freien Säuren III b und IV b den gleichen Schmelzpunkt aufweisen als auch die beiden Ester III a

[2] *K. Eichenberger, A. Staehelin* und *J. Druey*, Helv. Chim. Acta **37**, 837 (1954).

Schema 1



und IV a (der Mischschmelzpunkt zeigt allerdings eine Depression). Ebenso ist das UV-Spektrum dieser Verbindungen praktisch identisch. Ein Unterschied ist jedoch natürlich in der Neutralisationskurve bei der potentiometrischen Titration gegeben (s. Abb. 1). Die Säure III b zeigt vermöge ihrer freien OH-Gruppe eine gut ausgebildete zweite Neutralisationsstufe. Auf ähnliche Weise ist der Ester IV a neutral, während III a infolge seiner freien OH-Gruppe glatt titrierbar ist.

Von allen neu gefundenen Verbindungen wurden durch Herrn Dipl.-Chem. *St. Hölzel* auch U-Rot-Spektren aufgenommen. Sie wiesen in Rich-

tung der angenommenen Struktur. Gegebenenfalls wird darüber gesondert berichtet werden.

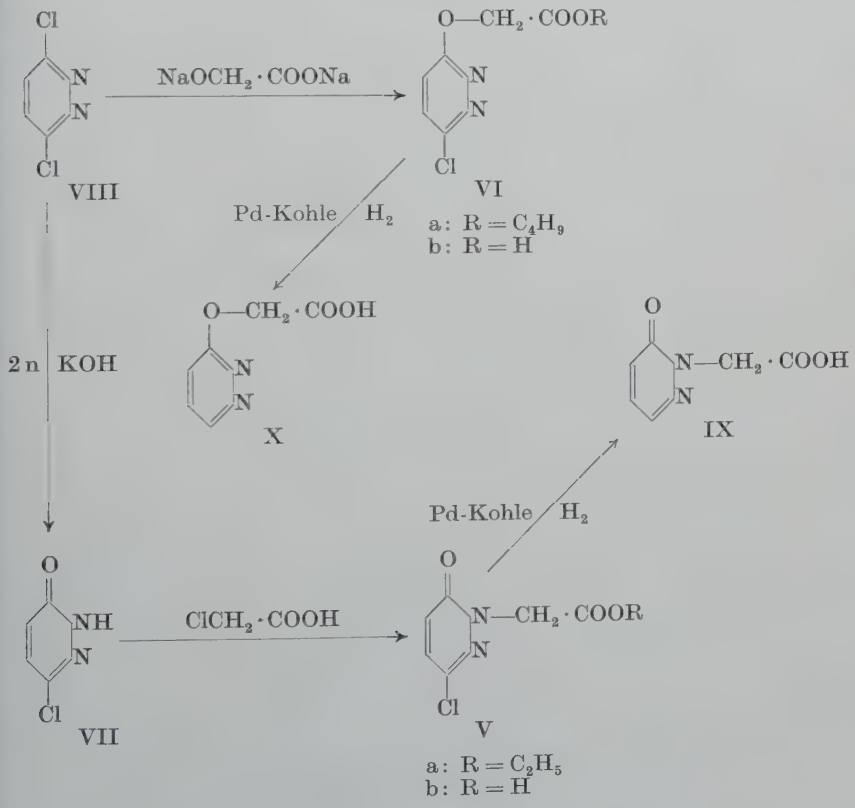
B. Chlorhaltige Pyridazin-essigsäuren und ihre Hydrierungsprodukte

Im Zusammenhang mit den drei obengenannten Säuren stehen die beiden chlorhaltigen Produkte V b und VI b, von denen das erste nach dem folgenden Schema 2 aus 3-Chlorpyridazon-(6) (VII) zugänglich ist.

Die Struktur dieser Säure ist durch ihre Überführbarkeit in die Säure III b durch einfache Umsetzung mit Kalilauge gegeben (s. Schema 1). Daß dabei eine Wanderung des Essigsäurerestes eintritt, ist unwahrscheinlich. Bei der Umsetzung von Chlorpyridazon (VII) mit Chloressigester entsteht der Ester V a; ebenso ist dieser auch durch Veresterung von V b zugänglich.

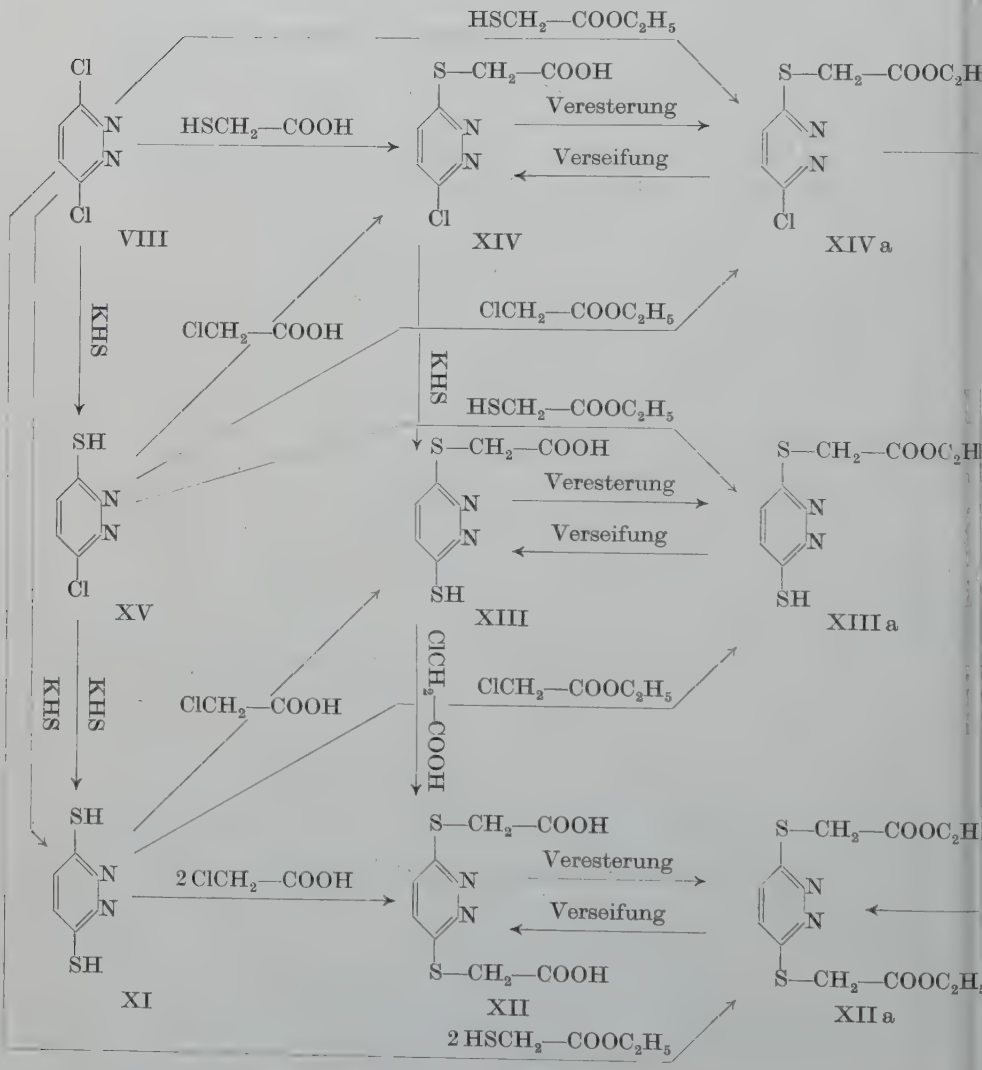
Die zweite chlorhältige Säure (VI b) kann durch Umsetzung von 3,6-Dichlorpyridazin (VIII) mit alkalischem Glycolat nach dem angeführ-

Schema 2



ten Schema gewonnen werden. Durch diese Synthese ist gleichzeitig ihre Struktur gegeben. Der Austausch eines Chloratoms gegen den Glycolsäurerest ließ sich nur unter ganz bestimmten Bedingungen mit guter Ausbeute durchführen. Weicht man von diesen speziellen Bedingungen ab, so ergibt sich immer wieder 3-Chlorpyridazon-(6) (VII). Bei Weiterbehandlung der Säure mit Glycolat oder auch mit Alkali zum Zwecke der Verseifung ergibt sich gleichfalls 3-Chlorpyridazon-(6). Offensichtlich wird die Glycolsäure-ätherbindung leicht aufgespalten. Es kommt

Schema 3



also eher zu einer Spaltung der Ätherbindung der Glycolsäure als zu einem Austausch des Chloratoms am Pyridazinkern.

Durch Eliminierung des Chloratoms in den oben angeführten Säuren (V b und VI b) mittels Hydrierung ist es gelungen, die unsubstituierten Essigsäuren zu gewinnen, von denen die eine ein Pyridazin-, die andere ein Pyridazonderivat darstellt.

Diese Säuren zeichnen sich gegenüber den übrigen Säuren durch eine erhöhte Wasserlöslichkeit aus. Verbindung IX wurde bereits früher[3] auf anderem Weg synthetisiert.

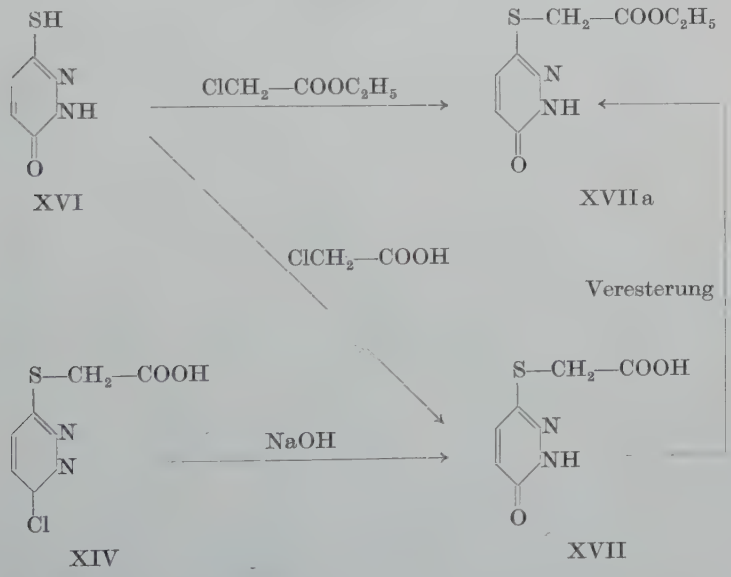
C. Schwefelhaltige Pyridazinessigsäuren

Die Schwefelanaloga der oben angeführten Verbindungen erscheinen auch im Hinblick auf ihre eventuelle Wirksamkeit als Pflanzenschutzmittel interessant.

Diese Verbindungen wurden nach Schema 3 synthetisiert.

Die Verbindungen XII und XIII sind glatt aus dem 3,6-Dimercaptopyridazin (XI) und Chloressigsäure zugänglich, wobei bei höherem pH-Wert und bei Überschuß an Chloressigsäure bevorzugt die Dicarbonsäure gebildet wird, während bei niedrigerem pH-Wert und Anwendung der molaren Menge Chloressigsäure die Monocarbonsäure entsteht. Durch Umsetzung der Mercaptopyridazonverbindung (XVI) ist die Pyridazon-mercaptoessigsäure (XVII) zugänglich (s. Schema 4).

Schema 4



[3] US-Patent Nr. 2 712 542 (1955).

Im Gegensatz zum Verhalten von mit Sauerstoff substituierten Pyridazinen bei der Reaktion mit Chloressigsäure, die teilweise zu N-substituierten Pyridazonen führt, konnte bei der analogen Reaktion

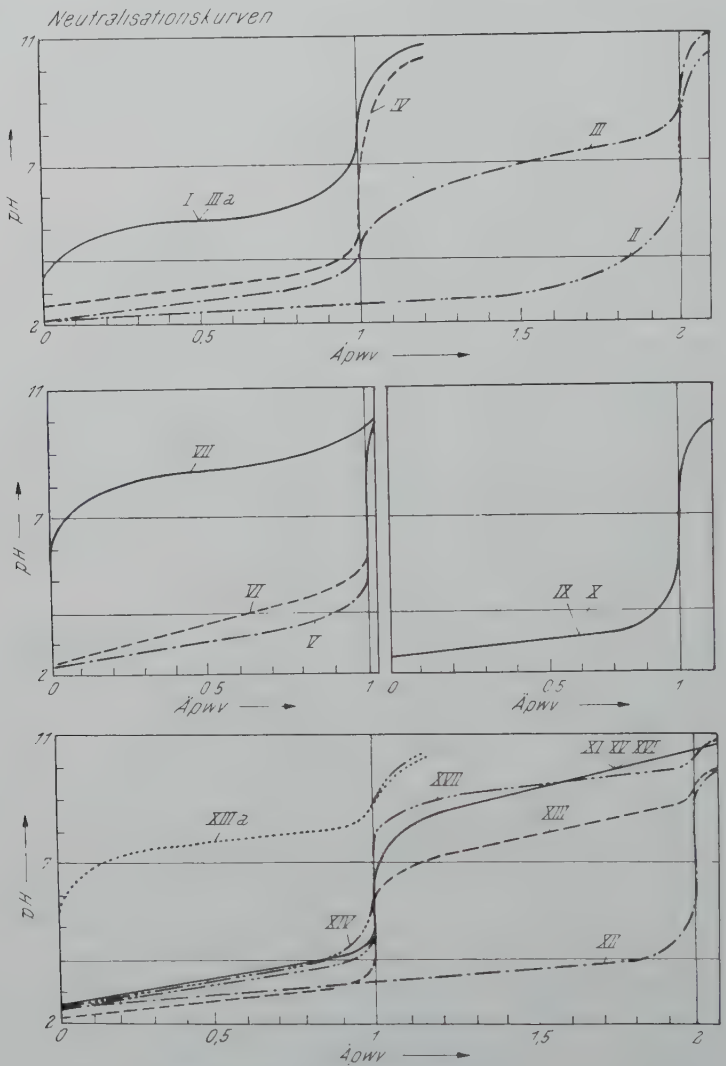


Abb. 1. Statt II, III, IV, V, VI lies IIb, IIIb, IVb, Vb, VIb!

mit S-substituierten Pyridazinen die Bildung von N-substituierten Essigsäuren nicht beobachtet werden. Es scheint die Pyridaz-thion-Gruppierung, die dann auftreten müßte, nicht dieselbe Bildungstendenz oder Stabilität zu besitzen wie die entsprechende Sauerstoffverbindung.

Die oben angegebene Struktur dieser Verbindungen ist sehr wahrscheinlich gemacht durch den angedeuteten zweiten Weg, der zu ihnen führt, nämlich durch die Umsetzung von Dichlorpyridazin bzw. Chlormercapto-pyridazin mit Thioglycolsäure bzw. Thioglycolsäureestern. In diesem Fall tritt ein glatter Austausch des Chloratoms oder der Chloratome gegen den Thioglycolsäurerest ein. Die Umsetzung kann je nach Einsatz molarer oder doppelt molarer Mengen zur Mono- oder Di-carbonsäure führen, wobei die Monosäure ihrerseits durch weitere Behandlung mit Thioglycolsäure in die Disäure überführbar ist.

Da es sich bei allen in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen durchweg um Säuren handelt, erschienen die Kurven der potentiometrischen Titration interessant, da hieraus die Stärke der Säure und auch ein eventuelles Auftreten einer zweiten Dissoziationsstufe hervorgeht. Im folgenden sind die Neutralisationskurven zusammengestellt. Zum Vergleich sind auch die Neutralisationskurven von cyclischem Maleinhydrazid, von 3-Chlorpyridazon-(6), 3-Mercapto-pyridazon-(6) (XVI), von 3,6-Dimercaptopyridazin (XI) und 3-Chlor-6-mercaptopyridazin (XV) angeführt. Die Neutralisationskurven sind durchweg in wäßriger Lösung und bei einer Konzentration von 0,02 Mol/l aufgenommen.

Über weitere Pyridazinabkömmlinge sind derzeit die Arbeiten noch im Gange. Gegebenenfalls wird auch darüber berichtet werden.

Die Analysen wurden in unserem organisch-analytischen Laboratorium unter Leitung von Herrn Dipl.-Chem. *St. Hölzel* durchgeführt.

Die experimentelle Durchführung lag zur Gänze in den Händen von Herrn *Engelbert Kloimstein*, dem auch hier für seine saubere und initiative Arbeit gedankt sei.

Über das beschriebene Arbeitsgebiet erfolgten durch die Österreichische Stickstoffwerke A. G. drei österreichische Patentanmeldungen (Erfinder: Dr. *L. Holzer* bzw. Dr. *L. Holzer* und Dr. *R. Schönbeck*).

Experimenteller Teil

Vers. 1. *3-Carboxymethoxyl-pyridazon-(6)-1-essigsäure (II b)*: 44,8 g Maleinhydrazid (I) wurden mit 22,4 g KOH in 100 ml Wasser gelöst, 82 g Monochloressigsäure mit 49 g KOH und 100 ml Wasser zugesetzt, 30 Min. gekocht, dabei durch Zugabe von Kalilauge der pH-Wert auf 8 gehalten, mit Salzsäure angesäuert und bei 0° bis zur vollständigen Ausfällung stehen gelassen. Darauf wurde filtriert, die Mutterlauge eingedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahiert. Es ergaben sich 85 g (94% d. Th.) Rohprodukt. Durch Umkristallisieren aus Wasser 71 g Reinprodukt (II b), Schmp. 205°.

$C_8H_8N_2O_6$ (228,16). Ber. N 12,28. Gef. N 12,47, Äquiv.-Gew. 114.

Vers. 2. *3-Carbäthoxymethoxyl-pyridazon-(6)-1-essigsäureäthylester (II a)*: Veresterung der Säure mit absol. Alkohol unter HCl-Einleitung. Ester aus Äther umkristallisiert. Schmp. 53°.

$C_{12}H_{16}N_2O_6$ (284,26). Ber. N 9,85. Gef. N 9,81.

Vers. 3. *3-Hydroxy-pyridazon-(6)-1-essigsäure (III b)*: 224 g Maleinhydrazid (I) + 80 g NaOH + 760 ml Wasser wurden mit 190 g Monochloressigsäure + 80 g NaOH + 200 ml Wasser versetzt, pH-Wert auf 8 gestellt und 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der pH-Wert sank auf 4,5 ab. Mit Salzsäure wurde angesäuert und bei 0° kristallisiert. 270 g Rohprodukt aus Wasser umkristallisiert: 250 g Reinprodukt (III b). Schmp. 245°.

$C_6H_6N_2O_4$ (170,12). Ber. N 16,45. Gef. N 16,51, Äquiv.-Gew. 85.

Durch Umsetzung von Verbindung III b unter den im Versuch 1 beschriebenen Reaktionsbedingungen wird Verbindung II b erhalten.

Vers. 4. *3-Hydroxy-pyridazon-(6)-1-essigsäureäthylester (III a)*: Die Veresterung der Säure III wurde durch Kochen der Säure in absol. Äthanol unter HCl-Einleitung durchgeführt und der Ester aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 166°.

$C_8H_{10}N_2O_4$ (198,18). Ber. N 14,14. Gef. N 14,26, Äquiv.-Gew. 198.

Vers. 5. *3-Carbäthoxymethoxyl-pyridazon-(6) (IV a)*: 190 g Maleinhydrazid + 1200 ml Äthanol + 270 ml Wasser + 80 g Kaliumhydroxyd wurden mit 255 g Chloressigsäureäthylester 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der pH-Wert sank bis 6 ab. Das Kochsalz wurde abgetrennt und die Lösung in Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde aus Chloroform umkristallisiert. 320 g Rohprodukt, durch Umkristallisation aus Wasser 306 g (91,50 d. Th.) Reinprodukt (IV a), Schmp. 166,5°.

$C_8H_{10}N_2O_4$ (198,18). Ber. N 14,14. Gef. N 14,33.

Vers. 6. *3-Carboxymethoxyl-1-pyridazon-(6) (IV b)*: 100 g Ester IV a wurden mit 10proz. Natronlauge durch 1stdg. Kochen verseift und die freie Säure aus Wasser umkristallisiert. Schmp. (u. Zers.): 245°.

$C_6H_6N_2O_3$ (170,12). Ber. N 16,45. Gef. N 16,45.

Vers. 7. *3-Hydroxy-pyridazon-(6)-essigsäure-(1) (III b)*: 86 g Hydrazinoessigsäureäthylester-hydrochlorid + 560 ml Wasser + 65 g Maleinsäure wurden 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht und anschließend bei 0° kristallisieren gelassen. 81 g (85,3% d. Th.) Rohprodukt, das zum Teil mit Alkohol verestert wurde. Die Säure und der Ester waren mit den im Versuch 3 und 4 dargestellten identisch.

Vers. 8. *3-Chlor-pyridazon-(6)-essigsäure-(1) (V b)*: 13 g 3-Cl-Pyridazon-(6) (VII) mit 25 ml 30proz. Kalilauge gelöst, wurden mit 10 g Monochloressigsäure, die mit weiteren 25 ml 30proz. Kalilauge neutralisiert waren, versetzt und die Mischung 1 Std. unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde mit Salzsäure angesäuert und bei 0° zur Kristallisation gebracht. Das erhaltene Kristallisat wurde aus Wasser umkristallisiert. Es ergaben sich 17 g V b (90,5% d. Th.). Schmp. 220°.

$C_6H_5ClN_2O_3$ (188,5). Ber. Cl 18,80, N 14,85.
Gef. Cl 18,73, N 14,75, Äquiv.-Gew. 188,4.

Vers. 9. *3-Hydroxy-pyridazon-(6)-1-essigsäure (III b)*: 30 g V b wurden mit 45 g Ätzkali in 150 ml Wasser durch ½stdg. Kochen unter Rückfluß verseift. Mit Salzsäure angesäuert und durch Kochen mit Kohle entfärbt. Das erhaltene Produkt wurde aus Wasser umkristallisiert: 15,5 g (50% d. Th.), Schmp. 245°, mit Produkt III b aus den Versuchen 3 und 7 identisch.

Vers. 10. *3-Chlor-pyridazon-(6)-1-essigsäureäthylester (V a)*: 20 g der Säure V b wurden durch ½stdg. Kochen mit 75 ml absol. Äthanol und Einleiten von Salzsäuregas verestert. Der Ester kristallisierte bei 0° aus und wurde aus Wasser umkristallisiert: Ausb. 20 g (88,5% d. Th.), Schmp. 77—78°.

$C_8H_9ClN_2O_3$ (216,7). Ber. Cl 16,36, N 12,93. Gef. Cl 16,82, N 13,16.

Vers. 11. *3-Carboxymethoxyl-6-chlorpyridazin (VI b)*: 40 g 69proz. Glycolsäurelösung wurde unter Rühren mit Na_2CO_3 neutralisiert. Dazu wurde eine Lösung von 9 g Ätznatron in 50 ml Wasser gegeben und 10 Min. gerührt. Hierauf wurden 33,5 g Dichlorpyridazin (VIII) zugesetzt und 1½ Stdn. bei 65° gerührt, wobei der pH-Wert der Mischung auf 8 absank. Es wurde nun durch Zusetzen von 200 ml Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und bei 0° kristallisieren gelassen. Durch Umkristallisieren aus Wasser wurden 38 g (90% d. Th.) Reinprodukt gewonnen. Schmp. (u. Zers.): 142—145°.

$C_6H_5ClN_2O_3$ (188,5). Ber. Cl 18,80, N 14,85.
Gef. Cl 18,60, N 14,88, Äquiv.-Gew. 188,2.

Veresterung mit Butanol:

4,7 g der Säure VI b wurden mit einem Überschuß an Butanol unter Zusatz von Schwefelsäure als Katalysator verestert. 5,8 g 3-Carbobutoxymethoxyl-6-chlor-pyridazin (VI a): Nach Umkristallisation aus 50proz. Äthanol (95% d. Th.), Schmp. 48—49°.

Vers. 12. *Pyridazon-(6)-1-essigsäure (IX)*: In einem 500 ml-Glaskolben mit Vibro-Rührer mit durchbohrtem Schaft zur Gasumwälzung (Hydrierrührer) wurde 1 g 10proz. Palladium-Kohle in 250 ml Wasser aushydriert, 27 g der Säure V b in 100 ml Wasser, mit Natronlauge neutralisiert, zugegeben und bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme (etwa 2 Stdn.) bei normalen Druck- und Temperaturverhältnissen hydriert.

Wasserstoffaufnahme: 3250 ml (ber.: 3350 ml). Der Katalysator wurde abfiltriert und die nun saure Lösung im Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde zur Entfernung des gebildeten Kochsalzes mit Aceton ausgekocht und die Säure aus Aceton zur Kristallisation gebracht. Ausb. an Reinprodukt 18 g (82% d. Th.). Schmp. 168—170°.

$C_6H_6N_2O_3$ (154,12). Ber. N 18,17. Gef. N 18,06, Äquiv.-Gew. 153,8.

Vers. 13. *3-Carboxymethoxyl-pyridazin (X)*: In der im Versuch 12 beschriebenen Apparatur wurde mit gleichem Mengeneinsatz und gleicher Katalysatormenge die Hydrierung der Verb. VI b durchgeführt. Es wurde dabei wegen der geringeren Löslichkeit bei 50—60° hydriert und die berechnete Wasserstoffmenge wurde in 2½ Stdn. aufgenommen. Der Katalysator wurde in der Hitze abfiltriert und die Lösung durch Abkühlen zur Kristallisation gebracht. Das Rohprodukt wurde durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt. Ausbeute 17,8 g (80,5% d. Th.) Verbindung X. Schmp. 189—192° (u. Zers.).

$C_6H_6N_2O_3$ (154,12). Ber. N 18,17. Gef. N 18,13, Äquiv.-Gew. 154,1.

Vers. 14. *Pyridazin-3,6-bis-(mercaptoessigsäure) (XII)*: 25 g 3,6-Dimercaptopyridazin (XI) wurden mit 30 g 30proz. Kalilauge in 100 ml Wasser gelöst und eine Lösung von 33 g Monochloressigsäure in 60 g 30proz. Kalilauge zugesetzt, die Mischung 30 Min. unter Rückfluß gekocht, weitere 3,3 g Monochloressigsäure und 6 g 30proz. Kalilauge zugesetzt und weitere 30 Min.

gekocht. Während der ganzen Reaktion wurde durch laufende Zugabe von 30proz. Kalilauge (40 g) ein pH-Wert von 8 aufrechterhalten. Die Reaktionsmischung wurde mit Salzsäure angesäuert und die freie Säure bei 0° zur Kristallisation gebracht. Das Rohprodukt wurde aus Wasser umgelöst. Ausb. 40 g (86% d. Th.) schwach gelb gefärbte Substanz. Schmp.: ab 130° Zers.

$C_8H_8N_2O_4S_2$ (260,3). Ber. N 10,75, S 24,65.
Gef. N 10,88, S 24,68, Äquiv.-Gew. 130.

Vers. 15. *3-Mercapto-pyridazin-6-mercaptoessigsäure (XIII):* 14,4 g Verbindung XI in 50 ml Wasser wurden mit 6,5 g Ätzkali neutralisiert, dazu eine Lösung von 9,4 g Monochloressigsäure in 17,5 g 30proz. Kalilauge gegeben und die Mischung 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Mit Salzsäure angesäuert, mit Kohle entfärbt und bei 0° zur Kristallisation gebracht. Aus Wasser umkristallisiert, wurden 18 g gelbe Kristalle erhalten (89% d. Th.). Schmp. 180°

$C_6H_6N_2O_2S_2$ (202,25). Ber. N 13,85, S 31,72.
Gef. N 13,83, S 31,85, Äquiv.-Gew. 101 (jodometr.: 202).

Vers. 16. *Pyridazin-3,6-bis-(mercaptoessigsäure) (XII):* 20,2 g Verbindung XIII, mit 8 g Natriumhydroxyd und 50 ml Wasser gelöst und mit 9,4 g Monochloressigsäure, 4 g Natriumhydroxyd und 10 ml Wasser versetzt, wurden 1 Std. unter Rückfluß gekocht, mit Salzsäure angesäuert und bei 0° zur Kristallisation gebracht. 24 g (92% d. Th.) Säure, die sich mit der oben erhaltenen Verbindung XII als identisch erwies.

Vers. 17. *3-Mercaptopyridazin-6-mercaptoessigsäureäthylester (XIII a):* 14,4 g 3,6-Dimercaptopyridazin (XI) wurden in 20 ml Wasser mit 5,6 g Kaliumhydroxyd neutralisiert, dann mit 80 ml Äthanol verdünnt, 13 g Monochloressigsäureäthylester zugesetzt und 1 Std. unter Rückfluß gekocht. Das abgeschiedene Kaliumchlorid wurde heiß filtriert und der Ester bei 0° zur Kristallisation gebracht. Aus Wasser umkristallisiert ergaben sich 21 g (92,5% d. Th.) Reinprodukt. Schmp. 125—126°.

$C_8H_{10}N_2O_2S_2$ (230,32). Ber. N 12,15, S 27,86.
Gef. N 12,05, S 27,87, Äquiv.-Gew. 229,3.

Vers. 18. *Pyridazin-3,6-bis-(mercaptoessigsäureäthylester) (XII a):* In 400 ml absol. Äthanol wurden 18,4 g Natrium gelöst und 100 g Thioglycolsäureäthylester zugefügt. Weiters wurde eine Lösung von 60 g 3,6-Dichlorpyridazin (VIII) in 200 ml absol. Äthanol zugetropft und 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das abgeschiedene Kochsalz wurde abgesaugt, die Lösung auf 200 ml eingeengt und bei 0° zur Kristallisation gebracht. 126 g Rohprodukt ergaben, aus Benzol umkristallisiert, 123 g (97% d. Th.). Reinprodukt Schmp. 52—53°.

$C_{12}H_{16}N_2O_4S_2$. Ber. N 8,87, S 20,27. Gef. N 8,82, S 20,09.

Der Ester gab bei der Verseifung mit überschüssiger 10proz. Natronlauge die schon oben beschriebene Verbindung XII.

Vers. 19. *3-Chlorpyridazin-6-mercaptoessigsäureäthylester (XIV a):* 2,3 g Na wurden in 50 ml absol. Äthanol gelöst, 12,2 g Thioglycolsäureäthylester zugesetzt, 14,9 g 3,6-Dichlor-pyridazin (VIII) in 50 ml absol. Äthanol zugefügt und 30 Min. bei 60° gerührt. Das Kochsalz wurde abgesaugt, die

Lösung auf 50 ml eingeengt und zur Kristallisation gebracht. Das gewonnene Kristallisat wurde aus Äthanol umgelöst: 19 g (83% d. Th.). XIV a; Schmp. 73—74°.

$C_8H_9ClN_2O_2S$. Ber. Cl 15,23, N 12,03, S 13,78.
Gef. Cl 15,17, N 12,12, S 13,70.

Vers. 20. *3-Chlorpyridazin-6-mercaptoessigsäure (XIV)*: 14,8 g 3,5-Dichlorpyridazin VIII, gelöst in 30 ml Äthanol, wurden mit einer Lösung von 10 g Thioglycolsäure in 10 ml Wasser versetzt, mit 10proz. Natronlauge auf pH 8 eingestellt und 30 Min. unter Rückfluß gekocht, wobei der pH-Wert durch laufende Zugabe von 10proz. Natronlauge auf 8 gehalten wurde. Noch heiß wurde mit Salzsäure angesäuert und darauf bei 0° zur Kristallisation gebracht. Aus Wasser umkristallisiert ergaben sich 17 g (84% d. Th.) Substanz XIV. Schmp. 136° (Zers.).

$C_6H_5ClN_2O_2S$ (204,65). Ber. Cl 17,35, N 13,69, S 15,68.
Gef. Cl 17,20, N 13,65, S 15,59, Äquiv.-Gew. 204,5.

Vers. 21. *Pyridazin-3,6-bis-(mercaptoessigsäureäthylester) (XII a)*: 2,3 g Na, in 100 ml absol. Äthanol gelöst, wurden mit 12 g Thioglycolsäureäthylester versetzt, 23 g der Verbindung XIV a zugegeben und 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht; auf 50 ml eingeengt und bei 0° zur Kristallisation gebracht. Aus Petroläther umkristallisiert, ergaben sich 27,5 g XII a, das mit der im Versuch 18 hergestellten Substanz identisch war.

Vers. 22. *3-Mercaptopyridazin-6-mercaptoessigsäure (XIII)*: 40,5 g der Verbindung XIV wurden mit 40 g 30proz. Kalilauge + 100 ml Wasser neutralisiert und mit 70 g 53proz. Kaliumsulfhydratlösung 15 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung der gebildeten Säure XIII erfolgte wie im Versuch 15. Ausb. 34 g (84% d. Th.) an Reinprodukt, das sich mit dem in Versuch 15 gewonnenen als identisch erwies. 0,1 Mol der Verbindung XIII wurden mit einem Überschuß an absol. Äthanol unter Einleitung von Chlorwasserstoffgas verestert. Das gewonnene Produkt (XIII a) war mit dem im Versuch 17 hergestellten identisch.

Vers. 23. *3-Chlorpyridazin-6-mercaptoessigsäure (XIV)*: 14,6 g 3-Chlor-6-mercaptopyridazin (XV) wurden in 52 ml 10proz. Kalilauge gelöst, eine Lösung von 10 g Monochloressigsäure in 55 ml 10proz. Kalilauge zugesetzt und 1 Std. unter Rückfluß gekocht. Mit Salzsäure angesäuert, bei 0° zur Kristallisation gebracht und wie bei Versuch 20 aufgearbeitet. Ausbeute 19,3 g (95% d. Th.). Das Produkt entsprach dem im Versuch 20 hergestellten.

Vers. 24. *3-Chlorpyridazin-6-mercaptoessigsäureäthylester (XIV a)*: 14,6 g 3-Chlor-6-mercaptopyridazin (XV) in 100 ml Äthanol mit 20proz. Kalilauge neutralisiert, wurde mit 12 g Chloressigsäureäthylester versetzt und 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der Ester XIV a wurde hierauf bei 0° zur Kristallisation gebracht. Ausb. 20 g (87% d. Th.). Das Produkt ist identisch mit dem in Versuch 19 hergestellten.

Vers. 25. *Pyridazon-(6)-3-mercaptoessigsäure (XVII)*: 30 g 3-Mercaptopyridazon-(6) (XVI) wurden in 100 ml Wasser mit Kaliumhydroxyd neutralisiert, 62 g 50proz. wäßrige Kaliumchloracetatlösung zugefügt und 1 Std. unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Salzsäure ange-

säuert, gekühlt und das erhaltene Rohprodukt aus Wasser umkristallisiert: 35 g (80,5% d. Th.) Reinsubstanz XVII. Schmp. 210° (Zers.).

$C_6H_6N_2O_3S$ (186,20). Ber. N 15,05, S 17,23.
Gef. N 14,93, S 17,18, Äquiv.-Gew. 186.

Vers. 26. *Pyridazon-(6)-3-mercaptoessigsäureäthylester (XVII a)*: 10 g Substanz XVII wurden in einem Überschuß von absol. Äthanol unter Einleiten von Chlorwasserstoffgas verestert. Der Ester wurde aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 10,2 g (89% d. Th.), Schmp. 132°.

$C_8H_{10}N_2O_3S$. Ber. N 13,10, S 14,95.
Gef. N 13,04, S 15,05.

Vers. 27. *Pyridazon-(6)-3-mercaptoessigsäureäthylester (XVII a)*: 12,9 g Verbindung XVI, in Alkohol mit Natronlauge neutralisiert, wurden mit molaren Mengen Chloressigsäureäthylester 2 Stdn. gekocht. Das erhaltene Produkt wurde aus Toluol umkristallisiert. 18,5 g (86,5% d. Th.) Reinprodukt XVII a, identisch mit dem im Versuch 26 gewonnenen Produkt.

Vers. 28. *Pyridazon-(6)-3-mercaptoessigsäure (XVII)*: 27 g Na-Salz der Verbindung XIV wurden mit 100 ml 30proz. Natronlauge durch 1stdg. Kochen verseift. Das Rohprodukt wurde aus Wasser umkristallisiert. 16 g (72,5% d. Th.) Reinprodukt, identisch mit dem in Versuch 25 hergestellten.

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2, und Verein Österr. Chemiker, Wien I, Eschenbachgasse 9. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. F. Kuffner, Wien IX, Währinger Straße 38.
Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Wien VII, Kandlgasse 19-21

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Seite

Gutmann, V. und **M. Baaz.** Leitfähigkeitsmessungen in Phosphoroxychlorid; 1. Mitt. 239

Gutmann, V. und **M. Baaz.** Das Solvosystem Phosphoroxychlorid; 13. Mitt.: Spektrophotometrische Untersuchungen im System $FeCl_3$-$POCl_3$ 271

Schmid, H. und **Ch. Essler.** Kinetik und Mechanismus der Diazotierung; XIV. Mitt.: Gesamte Geschwindigkeitsgleichung der Diazotierung des Anilins in perchlorsaurer Lösung und Gesamtmechanismus der Diazotierung 222

Schmitz-DuMont, O. und **H. Reckhard.** Zur Kenntnis der Alkalititanate 134

Schöber, G. Über einen direkten Reversibilitätstest in der Polarographie 143

Wald, M. und **T. Schönfeld.** Über die Aufnahme von Metall-Nitrilotriessigsäure-Komplexen durch Anionenaustauscher 189

Organische Chemie und Biochemie

Berbalk, H. und **I. Szabolcs.** Die Papierelektrophorese von Phenolen; 6. Mitt. zur Kenntnis der Elektrophorese 198

Černy, M. und **J. Stanek.** Zur Struktur der Dextrane 157

Michalský, J. und **L. Sadílek.** Über die roten Anile; 1. Mitt.: Darstellung von α-(p-Dimethylaminophenylimino)-β-keto-δ-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-valeriansäurenitril und dessen niedrigeren Homologen 171

Pailer, M. und **G. Pruckmayr.** Über die basischen Inhaltsstoffe der Aristolochia clematitis L. 145

Pass, F. und **H. Schindlbauer.** Organische Verbindungen des Phosphors; I. Mitt.: Über die Darstellung primärer Phosphine durch reduktive Methoden 148

Podkówka, J. und **A. Tarnawski.** Über den Einfluß des Lösungsmittels auf organische Reaktionen. Der Einfluß der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels auf das Verhältnis des Ortho- zum Paraisomeren bei der Nitrierung des Phenols 179

Schönbeck, R. Über einige neuartige Pyridazinabkömmlinge 284

Wessely, F., H. Budzikiewicz und **W. Metlesics.** Zur Konstitution der o-Chinondiacetate (2,2-Diacetoxy-cyclohexadienone). (Diensynthesen und Bildung von Brenzcatechinderivaten) 121

Ziegler, E., H. Junek und **E. Nölken.** Synthesen von Heterocyclen; 20. Mitt.: Eine Synthese von Di- und Trihydroxycumarinen 206

Zigeuner, G. und **H. Fitz.** Studien auf dem Gebiet der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation; XVIII. Mitt.: Über butylierte Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate 211

Zigeuner, G. und **K. Jellinek.** Über die Struktur der künstlichen Harze; 7. Mitt.: Zum oxydativen Abbau von CH_2-N-Brücken in Phenol-Hexa-Kondensaten 232

R 9 1959
Received
ED IN STACKS

SPRINGER-VERLAG IN WIEN

Monographien
aus dem Gebiete der
Qualitativen Mikroanalyse

Herausgegeben von **A. A. Benedetti-Pichler**, New York

Band I:

Anorganische qualitative Mikroanalyse

Von

H. Malissa und **A. A. Benedetti-Pichler**
Düsseldorf New York

Mit 55 Textabbildungen. VII, 333 Seiten. Gr.-8°. 1958
Ganzleinen S 294.—, DM 49.—, sfr. 50.20, $ 11.65

Das rege Interesse für die bisher erschienenen zwei Bände des von F. Hecht und M. K. Zacherl herausgegebenen **„Handbuchs der mikrochemischen Methoden"**, das in selbständigen Beiträgen hervorragender Fachleute die quantitativen Mikromethoden behandelt, hat den Verlag bestimmt, auch die qualitative Mikroanalyse in Einzeldarstellungen bearbeiten zu lassen. Als erster Band dieser von Professor A. A. Benedetti-Pichler, New York, herausgegebenen Sammlung erscheint nun die **„Anorganische qualitative Mikroanalyse"**, die der Herausgeber zusammen mit Dozent Dr. H. Malissa vom Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf verfaßt hat.

Die „Anorganische qualitative Mikroanalyse" ist in erster Linie als Ratgeber für Analytiker gedacht. Der erste Teil beschreibt die Arbeitsmethoden, die sich für das Handhaben von Materialmengen von etwa 50 mg bis 0,001 mg eignen. Der eigentlich chemische Teil, der sich mit Nachweisproben und Trennungsverfahren beschäftigt, ist so allgemein gehalten, daß die Anwendung auf jeden gewünschten Maßstab keine Schwierigkeit bietet. Nachweisproben und Trennungsverfahren sind auch für die „seltenen" Elemente angegeben. Die Empfindlichkeitsangaben der Kommission der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie sind tabellarisch wiedergegeben. Der Trennungsgang für Kationen von *Noyes* und *Bray* und der Trennungsgang für Anionen von *Noyes* sind ausführlich beschrieben, wobei die bei Übertragung dieser Gänge auf den Mikromaßstab gesammelten Erfahrungen berücksichtigt sind. Zahlreiche Angaben über Grenzverhältnisse und Winke für die Mengenschätzung sind beigefügt.

Zu beziehen durch Ihre Buchhandlung

Printed in Austria